Synthese, Struktur und Eigenschaften oligomerer und polymerer Übergangsmetall-Thiophenolatokomplexe mit Kettenstruktur

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Ulrich Berger
aus Leipzig

1984

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN OLIGOMERER UND POLYMERER ÜBERGANGSMETALL-THIOPHENOLATOKOMPLEXE MIT KETTENSTRUKTUR

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

ULRICH BERGER

aus Leipzig

1984

Tag der mündlichen Prüfung:	04. Mai 1984
Dekan:	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Strähle
2. Berichterstatter:	Priv. Doz. Dr. I.-P. Lorenz

ABSTRACT

BERGER, ULRICH

SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN OLIGOMERER UND POLYMERER ÜBERGANGSMETALL-THIOPHENOLATOKOMPLEXE MIT KETTENSTRUKTUR

Bei höherer Temperatur reagieren die Metallcarbonyle $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$ und $Fe(CO)_5$ mit PhSSPh (Ph = C_6H_5) unter Bildung der polymeren Komplexe $[M(SPh)_3]_\infty$. Auf ähnliche Weise kann $[Ru(SPh)_3]_\infty$ aus Ru(III)acetylacetonat und HSPh erhalten werden. Bei Raumtemperatur unter UV-Bestrahlung führt die Reaktion von $Fe(CO)_5$ mit PhSSPh zum oligomeren Komplex $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$. Der entsprechende Ruthenium-Komplex bildet sich bei der Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit PhSSPh.

Die polymeren Komplexe $[M(SPh)_3]_\infty$ bestehen aus linearen Ketten, in denen die Metallatome durch SPh-Brücken verknüpft sind. $[Fe(SPh)_3]_\infty$ ist paramagnetisch mit μ = 5,2 B.M., während die Komplexe des Molybdäns, Wolframs und Rutheniums antiferromagnetisches Verhalten zeigen. Die Spinkopplung ist vermutlich mit der Ausbildung von Metallpaaren verbunden, die alternierend lange Abstände in der Metallkette bewirken. Ein auf der Grundlage von Pulverdiagrammen berechnetes Strukturmodell für $[Mo(SPh)_3]_\infty$ führt ebenfalls auf eine Metallpaarbildung im Sinne einer Peierls - Verzerrung. Daher sind die polymeren Komplexe auch keine eindimensionalen Leiter.

Der oligomere Komplex $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Z = 2. Er hat nahezu die Symmetrie D_{3d}, wobei die Fe-Atome eine lineare Anordnung bilden. Der Paramagnetismus von $Fe_3(CO)_6(SPh)_6$ (μ = 6,13 B.M.) kann mit einer d^6 high-spin Konfiguration des Zentralatoms und low-spin Verhalten der endständigen Fe-Atome erklärt werden.

$(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$ ist diamagnetisch, entsprechend einer d^6 low-spin Konfiguration von Ru^{2+}.

MEINEN ELTERN

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Herrn Professor Dr.

Joachim S t r ä h l e

möchte ich für das Thema dieser Arbeit, für seine wertvollen Anregungen und seine ständige Diskussionsbereitschaft sehr herzlich danken.

Allen ehemaligen und derzeitigen Kollegen, die mir während der Anfertigung dieser Arbeit in irgendeiner Weise halfen, möchte ich sehr herzlich danken.

Herrn R. Schmidt danke ich für die Durchführung der magnetischen Messungen. Mein Dank gilt ferner Herrn G. Farag für die Aufnahme der FIR-Spektren und Herrn H.J. Wurmstich für die Durchführung der C,H,S-Analysen.

Frau R. Hüpper danke ich besonders für die Anfertigung der Abbildungen und für die Aufnahme der Röntgendiagramme.

Die Stiftung Volkswagenwerk und der Fonds der Chemie unterstützten diese Arbeit in dankenswerter Weise.

Verwendete Abkürzungen:

M	Metall
L	Ligand
Ph	Phenyl
Et	Ethyl
Me	Methyl
SPh^-	Thiophenolat
HSPh	Thiophenol
$acac^-$	Acetylacetonat
Hacac	Acetylaceton
TTF	Tetrathiafulvalen
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyano-para-chinodimethan
Pc	Phthalocyanin
IR	Infrarot
FIR	Fernes Infrarot
MO	Molekülorbital

Inhaltsübersicht

1.	Theoretischer Teil	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	2
1.3.	Allgemeine Klassifizierung synthetischer Leiter	5
1.4.	Kettenstrukturen dreiwertiger Übergangsmetallverbindungen mit direkten Metall-Metall-Wechselwirkungen	6
1.5.	Bindungstheoretische Vorstellungen bei flächenverknüpften Oktaedern	10
2.	Allgemeiner Teil	16
2.1.	Übergangsmetallthiolate	16
2.2.	Tris-thiophenolato-Wolfram(III), $[W(SPh)_3]_\infty$	18
2.2.1.	Darstellung und Eigenschaften von $[W(SPh)_3]_\infty$	18
2.2.2.	Stabilität von $[W(SPh)_3]_\infty$	20
2.2.3.	Magnetische Eigenschaften von $[Mo(SPh)_3]_\infty$ und $[W(SPh)_3]_\infty$	21
2.3.	Tris-thiophenolato-Eisen(III), $[Fe(SPh)_3]_\infty$	22
2.3.1.	Darstellung	22
2.3.2.	Stabilität und Eigenschaften	25
2.3.3.	Magnetische Eigenschaften	25
2.3.3.1.	Allgemeine Meßmethodik	25
2.3.3.2.	Interpretation der Meßergebnisse	28
2.3.4.	Struktur von $[Fe(SPh)_3]_\infty$	30
2.4.	Hexa-(μ^2-thiophenolato)-hexa(carbonylato)-tri-Eisen(II), $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$	32
2.4.1.	Darstellung und Eigenschaften	32
2.4.2.	Stabilität	33
2.4.3.	Chemisches Verhalten	34
2.4.4.	Umsetzung von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ mit $Mo(CO)_6$ und PhSSPh	35

2.4.5. Strukturbestimmung von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ 38
2.4.5.1. Kristalldaten und Raumgruppe von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ 38
2.4.5.2. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ 39
2.4.5.3. Diskussion der Struktur 47
2.4.6. Diskussion des Schwingungsspektrums von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ 50
2.4.7. Diskussion der magnetischen Eigenschaften 53
2.4.8. Mößbauerspektrum von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ 59

2.5. Tris-thiophenolato-Ruthenium(III), $[Ru(SPh)_3]_\infty$ 61
2.5.1. Darstellung und Eigenschaften 61
2.5.2. Stabilität von $[Ru(SPh)_3]_\infty$ 64
2.5.3. Magnetische Eigenschaften 64

2.6. Hexa-(μ^2-thiophenolato)-hexa-(carbonylato)-tri-Ruthenium(II), $(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$ 65
2.6.1. Darstellung und Eigenschaften 65
2.6.2. Diskussion der magnetischen Eigenschaften 66
2.6.3. Diskussion des Schwingungsspektrums von $(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$ 67

2.7. Strukturmodell für die Verbindungen $[Mo(SPh)_3]_\infty$, $[W(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$ 70
2.7.1. Versuche zur Kristallzüchtung 70
2.7.2. Analogie zur $MoBr_3$-Struktur 71
2.7.3. Die $MoBr_3$-Struktur 71
2.7.4. Bestimmung der Elementarzelle von $[Mo(SPh)_3]_\infty$, $[W(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$ 75
2.7.5. Pulverintensitätsberechnungen für ein orthorhombisches Strukturmodell von $[Mo(SPh)_3]_\infty$ 76

2.8. Diskussion der magnetischen Eigenschaften der Polymere $[Mo(SPh)_3]_\infty$, $[W(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$ 83

2.9. Schwingungsspektren der polymeren Komplexe $[Mo(SPh)_3]_\infty$, $[W(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$ 90

2.9.1.	Spektren im IR-Bereich	90
2.9.2.	Diskussion der Schwingungsspektren der polymeren Komplexe im FIR-Bereich	94
2.10.	Elektronenspektrum von $[Mo(SPh)_3]_\infty$	99
2.11.	Leitfähigkeitsmessungen	103
2.11.1.	Meßmethodik	103
2.11.2.	Diskussion der Ergebnisse	105
3.	Experimenteller Teil	107
3.1.	Allgemeines zur Ausführung der Experimente	107
3.2.	Ausgangsverbindungen	107
3.3.	Darstellungsmethoden	108
3.3.1.	$[W(SPh)_3]_\infty$	108
3.3.2.	$[Fe(SPh)_3]_\infty$	108
3.3.2.1.	Darstellung ausgehend von $Fe(CO)_5$	108
3.3.2.2.	Darstellung ausgehend vom $Fe_3(CO)_6(SPh)_6$	109
3.3.2.3.	Darstellung durch Elektrolyse	109
3.3.3.	$(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$	110
3.3.4.	$[Ru(SPh)_3]_\infty$	110
3.3.5.	$(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$	111
3.4.	Analysemethoden	111
3.4.1.	Wolfram- und Eisenanalysen	111
3.4.2.	Schwefel-, Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen	112
3.5.	Physikalisch-chemische Untersuchungen	112
3.5.1.	IR- und FIR-Spektren	112
3.5.2.	UV/VIS-Spektren	112
3.5.3.	Magnetische Messungen	113
3.5.4.	Leitfähigkeitsmessungen	116
3.5.5.	Mößbauer-Untersuchungen	116
3.5.6.	Röntgenographische Untersuchungen	117
3.6.	$F_0 - F_c$-Tabelle	117
3.7.	Verwendete Rechenprogramme	118
4.	Zusammenfassung	120
5.	Literaturverzeichnis	124

1. Theoretischer Teil

1.1. Einleitung

Der heutige Stand der Elektrotechnik ist durch die Verkleinerung der elektronischen Schaltelemente, durch die Verwendung der Mikromodultechnik und integrierter Schaltungen erst möglich geworden. Die bisher verwendeten Leitermaterialien wie Metalle, Halbmetalle oder andere anorganische Verbindungen sind jedoch in ihrer Anwendbarkeit begrenzt. Gewicht, Korrosion, hohe Kosten und ungenügende mechanische Belastbarkeit bilden, je nach Einsatzart, einschränkende Faktoren.

In anderen Bereichen des täglichen Lebens sind synthetische Materialien in vielen Fällen an die Stelle von Metallen und Naturstoffen getreten. Geringes Gewicht, hohe Haltbarkeit, leichte Verarbeitbarkeit und Formbarkeit und vor allem die Möglichkeit der gezielten Variation von Eigenschaften durch Strukturänderung bilden Vorteile organischer Polymere.

Nachdem am Ende des letzten Jahrzehnts elektrisch leitende organische Polymere gefunden worden waren, setzte, angeregt durch die denkbaren technischen Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen, eine stürmische Entwicklung der Forschung auf diesem Gebiet ein. Aufgrund der aus ihrer Struktur folgenden Eigenschaft, daß solche Polymere metallische Eigenschaften bevorzugt nur in einer Raumrichtung besitzen, werden sie als "Eindimensionale Metalle", "Eindimensionale Leiter" oder "Organische Metalle" bezeichnet.

Die Fortschritte der Forschung auf diesem Gebiet sind durch zahlreiche Übersichtsartikel [1-17], Konferenzberichte [18-29], Monographien [30-35] und durch eine themenbezogene Zeitschrift [36] dokumentiert.

Die von LITTLE 1964 aufgestellte Hypothese eines organischen Supraleiters bei Raumtemperatur [37] wurde durch die Entdekkung organischer Tieftemperatursupraleiter seit 1980 [38-40] wieder aktualisiert.

1.2 Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern.

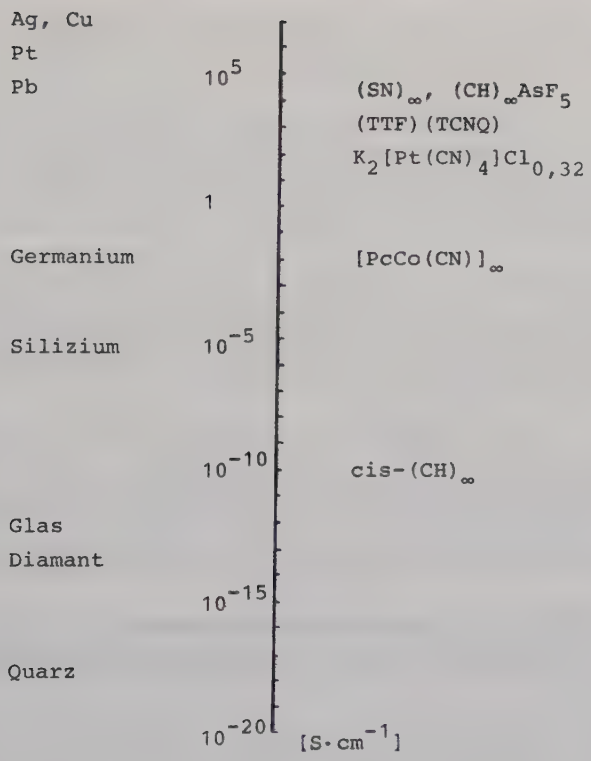
Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ einer Substanz ist definiert als Kehrwert des spezifischen Widerstandes ρ. Die Einheit der spezifischen Leitfähigkeit ist $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ bzw. $S \cdot cm^{-1}$. Sie ist abhängig von der Zahl der Ladungsträger pro Volumeneinheit, deren Beweglichkeit und deren Gesamtladung.

Je nach dem Betrag der Leitfähigkeit unterscheidet man metallische Leiter ($\sigma = 10^{2}$-10^{7} $S \cdot cm^{-1}$), Halbleiter ($\sigma = 10^{-10}$-10^{2} $S \cdot cm^{-1}$) und Isolatoren ($\sigma < 10^{-10}$ $S \cdot cm^{-1}$). Tab. 1 zeigt eine Übersicht über die Leitfähigkeiten verschiedener ausgewählter Substanzen bei Raumtemperatur.

Außer der Leitfähigkeit durch Elektronen ist in Festkörpern auch Ionenleitfähigkeit möglich. Hier werden jedoch Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur von maximal 10^{-2} $S \cdot cm^{-1}$ beobachtet [41].

Leitfähigkeit, sowohl elektronische, als auch ionische, ist temperaturabhängig. Während bei Metallen die Leitfähigkeit bei steigender Temperatur sinkt, erhöht sich diese bei Halbleitern und Isolatoren.

Das elektrische Verhalten von Festkörpern läßt sich weitgehend aufgrund des Bändermodells verstehen. In Kristallen entstehen durch Überlappung von Orbitalen der einzelnen Atome Energiebänder. Das oberste mit Elektronen voll besetzte Band wird hierbei als Valenzband, das unterste nicht oder nur teilweise besetzte Band als Leitfähigkeitsband bezeichnet.



Tab. 1: Elektrische Leitfähigkeiten ausgewählter Substanzen bei Raumtemperatur.

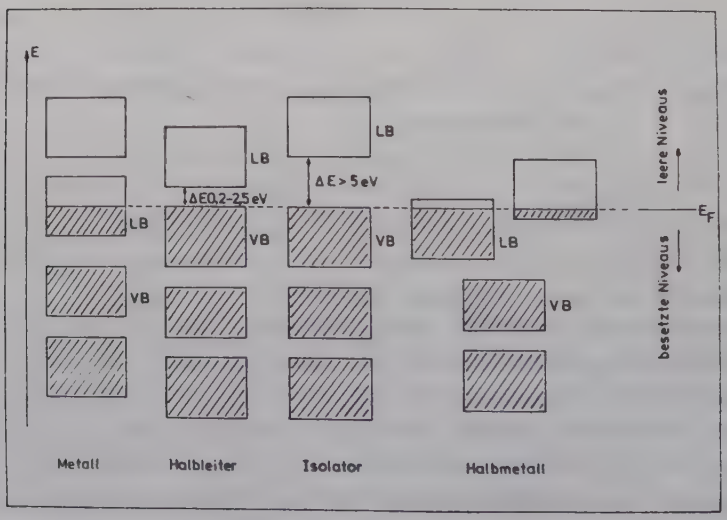
In Metallen sind die Elektronen im nur teilweise gefüllten Leitfähigkeitsband frei beweglich (Elektronengas). Mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit wegen zunehmender Schwingungen des Atomgitters ab. Bei Halbleitern besteht zwischen dem vollständig gefüllten Valenz- und dem leeren Leitfähigkeitsband eine Energielücke von 0,2-2,5 eV [35]. Leitfähigkeit kommt dabei durch thermische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitfähigkeitsband zustande, wobei sowohl das freie Elektron im Leitfähigkeitsband, als auch das im Valenzband entstandene positive Loch Leitfähigkeit bewirken.

Ist die Bandlücke für thermische Anregung zu groß, so kann durch Dotierung Halbleiterfähigkeit erhalten werden. Hierbei erzeugen bei thermischer Anregung entweder Elektronenakzeptoren kurz oberhalb des Valenzbandes positive Löcher oder Elektronendonoren knapp unterhalb des Leitfähigkeitsbandes freie Elektronen als Ladungsträger.

Isolatoren besitzen grundsätzlich die gleiche Bandstruktur wie Halbleiter, allerdings ist deren Bandlücke zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband zu groß um thermische Anregung zu ermöglichen ($\Delta E > 5$ eV) [35] (Siehe Abb. 1).

Als Halbmetalle bezeichnet man Verbindungen, bei denen die Überlappung eines leeren mit einem vollen Band eine quasimetallische Bandstruktur erzeugt. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit entspricht hierbei derjenigen der Metalle.

Abb. 1: Schematische Darstellung der Bandstruktur bei Metallen, Halbleitern, Isolatoren und Halbmetallen.



1.3. Allgemeine Klassifizierung synthetischer Leiter.

Es erscheint sinnvoll, die verschiedenen Arten synthetischer Polymere mit Metalleigenschaften an dieser Stelle nach chemischen Gesichtspunkten zu klassifizieren. Wegen der Vielzahl der Verbindungen sei nur jeweils ein charakteristischer Vertreter als Beispiel genannt.

1) Konjugierte Polyene organischer oder anorganischer Natur: Polyacetylen, $(CH)_\infty$ [14]; Polyschwefelnitrid, $(SN)_\infty$ [42]

2) Charge-Transfer-Komplexe: (TTF)(TCNQ) [28]

3) Krogmann'sche Salze: $K_2[Pt(CN)_4]Cl_{0,32} \cdot 2,6\ H_2O$ [43]

4) Metallorganische Verbindungen: Polyferrocenderivate [44]

5) Quadratisch planare Metallkomplexe, die über Brückenliganden zu Polymeren verknüpft sind: $[PcCo(CN)]_\infty$ [45]

Gemeinsame Eigenschaft aller dieser Polymeren ist ihre Anisotropie, d. h. durch die jeweilige Struktur der Verbindungen wird metallisches Verhalten in einer Raumrichtung begünstigt.

Die Mechanismen der Leitfähigkeit sind jedoch verschieden. Dies bedingt unterschiedliches Leitungsverhalten bei Variation der Temperatur. Eine Klassifizierung nach der Art der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde von A.J. EPSTEIN und J.S. MILLER [8] vorgeschlagen. Diese eher physikalische Klassifizierung soll hier nicht besprochen werden.

1.4. Kettenstrukturen dreiwertiger Übergangsmetallverbindungen mit direkten Metall-Metall-Wechselwirkungen.

Der größte Teil der dreiwertigen binären Übergangsmetallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide) kristallisiert entweder in Schichtstrukturen (Hoch- bzw. Tieftemperaturmodifikation von $CrCl_3$) oder bilden Kettenstrukturen. Metall-Metall-Wechselwirkungen sind dabei in der 4. bis 8. Nebengruppe möglich, da hier freie d-Elektronen für Bindungen zur Verfügung stehen. In der ersten Übergangsmetallreihe sind die d-Orbitale in der Regel für eine Bindungsbildung zu klein, nur beim Titan sind Metall-Metall-Wechselwirkungen bekannt. Beim Wolfram und Rhenium erfolgt Clusterbildung. Eine Übersicht über Metall-Metall-Bindungen bei den dreiwertigen Übergangsmetallhalogeniden gibt Tab. 2.

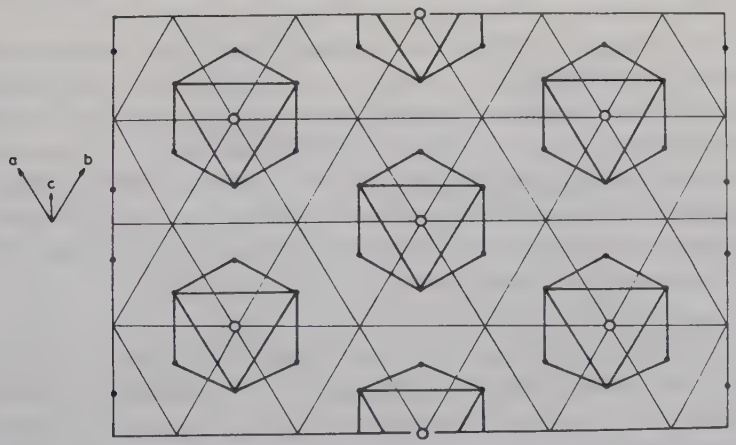
Tab. 2: Übersicht über die Metall-Metall-Wechselwirkungen bei binären Übergangsmetalltrihalogeniden.

III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co[x]	Ni[x]	Cu[x]	Zn[x]
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd[x]	Ag[x]	Cd[x]
La	Hf	Ta	W[c]	Re[c]	Os	Ir	Pt[x]	Au	Hg[x]

x Trihalogenide nicht bekannt
c Clusterbildung

Die Kettenstrukturen der dreiwertigen Übergangsmetallhalogenide bestehen aus flächenverknüpften MX_6-Oktaedern. Die Halogenatome X sind in der Kristallstruktur hexagonal dichtest gepackt. Die Zentren der Oktaeder werden zu einem Drittel von den Metallatomen besetzt, so daß besetzte Lücken übereinander liegen, die Lücken neben einer besetzten Oktaederlücke jedoch frei bleiben. Dadurch entstehen senkrecht zu den Schichten der dichtesten Kugelpackung isolierte Säulen aus flächenverknüpften Oktaedern [46] (siehe Abb. 2).

Abb. 2: Anordnung der Oktaedersäulen in den Kettenstrukturen der dreiwertigen Übergangsmetallhalogenide.



Durch den geringen Abstand der senkrecht übereinanderliegenden Metallionen werden direkte Wechselwirkungen zwischen ihnen möglich. Für den Fall, daß die Metallatome äquidistant angeordnet sind, sollte sich, wenn Metall-Metall-Wechselwirkungen vorliegen, entlang der Kette eine Bandstruktur ausbilden, die in dieser Richtung eindimensionale metallische Eigenschaften möglich macht.

Als Beispiele für solche Strukturen werden die Zirkonium(III)-halogenide beschrieben [47], die im TiI_3-Typ [48] kristallisieren.

Nach Arbeiten von E.M. LARSEN [49] nehmen die Zirkoniumionen äquidistante Gitterplätze mit Zr-Zr-Abständen von 307 pm ($ZrCl_3$) bis 333 pm (ZrI_3) ein. Der Abstand der Zirkonium-Atome im Metall beträgt 317 pm. Das Vorliegen einer direkten Metall-Metall-Wechselwirkung entlang der gesamten Kette ist jedoch nicht gesichert, wenn auch das schwache magnetische Moment von 0,5 B.M. und eine geringe Feldstärkeabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität dafür sprechen [50]. Nach Berechnungen von PAULING [51] sollte der Zr-Zr-Abstand für die vorliegende Bindungsordnung von 0,5 (zwischen je zwei Atomen steht ein Elektron zur Bindungsbildung zur Verfügung) 309 pm betragen. Dieser Abstand kann durch raumerfüllende Liganden bis auf 333 pm wie im Falle des ZrI_3 gedehnt werden.

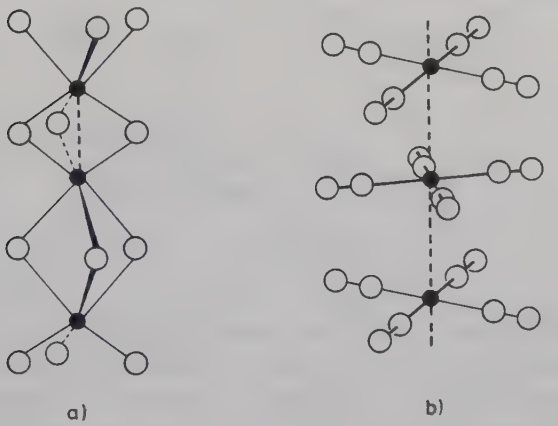
Neuere Arbeiten [52] weisen jedoch darauf hin, daß die Metallatome aus der zentralen Lage in der Oktaedermitte paarweise aufeinander zurücken. Dadurch entstehen entlang der Kette alternierend lange und kurze Metall-Abstände, wie dies auch bereits für die Trihalogenide $RuBr_3$ [53] und $MoBr_3$ [54,55] mit analoger Kettenstruktur gefunden worden ist. Hier wurden ursprünglich äquidistante Metallpositionen durch Fehler in der Strukturanalyse vorgetäuscht. (Siehe Abb. 3a).

Durch die Paarbildung und somit Lokalisation der Bindungen wird die Bandstruktur entlang der Kette aufgehoben. Dieser Effekt ist unter der Bezeichnung Peierls-Verzerrung bekannt. Die Eigenschaften einer solchen Verbindung lassen sich mit dem Verhalten eines einzelnen Metall-Paares beschreiben. So zeigen $RuBr_3$ und $MoBr_3$ stark verminderte magnetische Momente (vgl. Tab. 17), es fehlen jedoch jegliche kooperative Eigenschaften, die für ein metallisches Verhalten Voraussetzung wären.

Verbindungen mit direkten Metall-Metall-Wechselwirkungen bei denen eindimensionale metallische Eigenschaften vorliegen und somit keine Peierls-Verzerrung auftritt, sind die KROGMANN'schen Salze, bei denen in partiell oxidierten Komplexen des

Typs $K_2[Pt(CN)_4]Cl_{0,32} \cdot 2,6\ H_2O$ lineare Ketten mit äquidistanten Pt-Atomen vorliegen. Der kurze Pt-Pt-Abstand von ca 280 pm weist auf Metall-Metall-Bindungen hin und erklärt die gute elektrische Leitfähigkeit [56]. In Abb. 3 b ist ein Ausschnitt der $Pt(CN)_4$-Kette dargestellt.

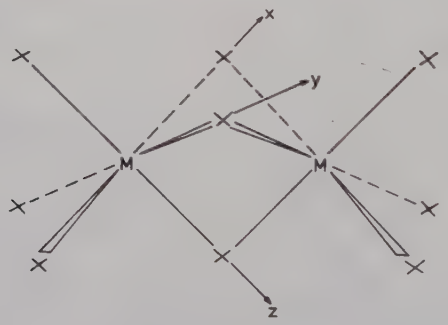
Abb. 3: Schematische Darstellung
a) der Kettenstruktur der Trihalogenide mit Metall-Paar-Bildung
b) der Anordnung der $[Pt(CN)_4]$-Einheiten in den linearen Ketten der Krogmann'schen Salze.



1.5. Bindungstheoretische Vorstellungen bei flächenverknüpften Oktaedern

Bilden die Metallatome in kettenförmigen Verbindungen der in Kap. 1.4. beschriebenen Art Metall-Metall-Paare, so können die Bindungsverhältnisse angenähert durch ein solches Paar beschrieben werden. Dimere Einheiten aus zwei flächenverknüpften Oktaedern liegen auch in Ionen $M_2X_9^{3-}$ vor (siehe Abb. 4). Bei diesen Komplexen ist eine vereinfachte Beschreibung der Bindungsverhältnisse möglich [57].

Abb. 4: Struktur der Ionen $M_2X_9^{3-}$.

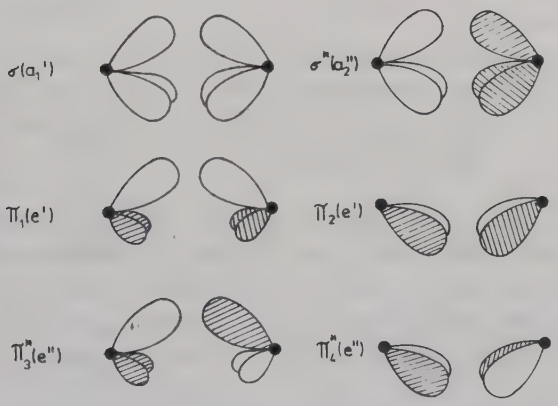


Der Komplex besitzt die Symmetrie D_{3h}. Legt man die Achsen in der in Abb. 4 dargestellten Weise in das Molekül, so werden für die Metall-Ligand-Bindungen, unter Berücksichtigung einer d^2sp^3-Hybridisierung am Metall, die d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$-Orbitale benötigt. Für eine Metall-Metall-Bindung stehen demnach nur die t_{2g}-Orbitale d_{xz}, d_{xy} und d_{yz} zur Verfügung.

Durch Linearkombination erhält man aus den sechs t_{2g}-Orbitalen der Metalle sechs Molelülorbitale, deren Seitenansicht

in Abb. 5 dargestellt ist. Es sind dies ein bindendes und ein antibindendes MO mit σ-Charakter und jeweils zwei bindende und antibindende π-MOs.

Abb. 5: MOs für die Metall-Metall-Bindung bei Verbindungen des Typs $M_2X_9^{3-}$.



Es ergibt sich ein MO-Schema gemäß Abb.6. Die Molekülorbitale können mit freien Elektronen entsprechend der Oxidationszahl des Metalls aufgefüllt werden. Einen maximalen Bindungsgrad erhält man für Verbindungen $W_2X_9^{3-}$. Da pro Wolframion drei freie Elektronen zur Verfügung stehen ($W^{3+} = d^3$), sind die bindenden MOs maximal abgesättigt, es resultiert eine formale Bindungsordnung von 3.

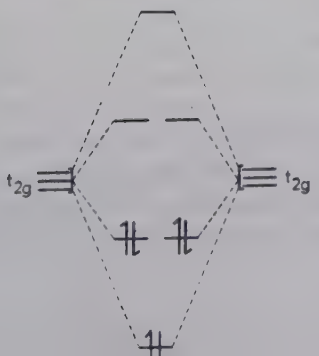
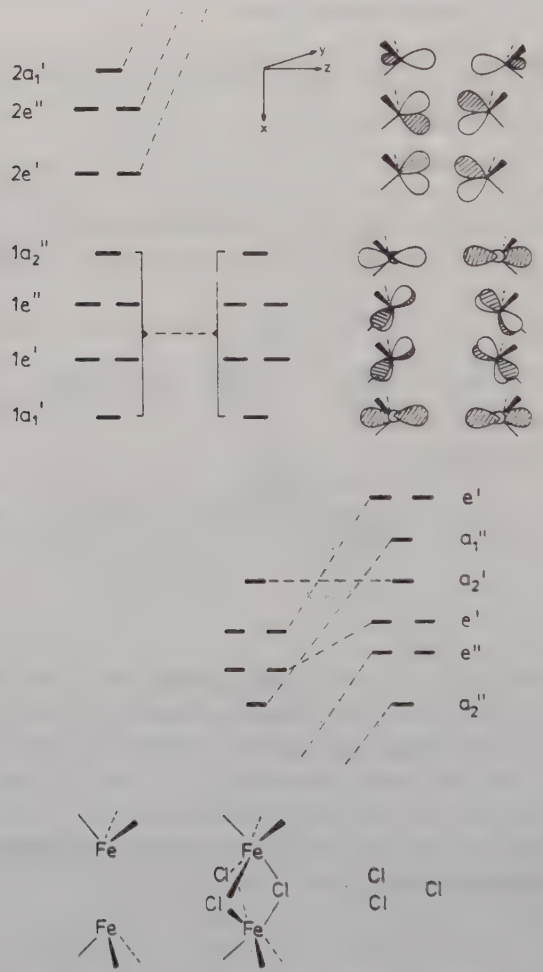


Abb. 6: Vereinfachtes MO-Schema der Metall-Metall-Bindung in Ionen des Typs $M_2X_9^{3-}$

Abb. 7: Darstellung des MO-Schemas und der MOs für Verbindungen des Typs $M_2X_6L_3$ (L = π-Donorligand) nach HOFFMANN.



Ein weitergehendes Modell für Verbindungen des Typs M_2X_9 wurde von R.HOFFMANN [58] aufgestellt. Bei Betrachtung zweier MX_3-Fragmente, die durch verschiedene Liganden zu $M_2X_6L_3$-Einheiten kombiniert werden, erhielt er 12 leere MOs

an den M_2X_6-Fragmenten (Abb. 7), wobei die energetisch höherliegenden mehr zur Metall-Brückenligand-, die tieferliegenden einen größeren Beitrag zur Metall-Metall-Bindung liefern.

Die Energie der Orbitale untereinander hängt sehr stark vom Metall-Metall-Abstand und vom Winkel Metall-Ligand-Metall ab. Auch die Donor- bzw. Akzeptoreigenschaft der Brückenliganden spielt eine wesentliche Rolle. So können durch π-Donoren wie Halogene oder Thiolate die Orbitale, die zur Metall-Brückenligand-Bindung beitragen, energetisch bis unter das Niveau der Metall-Metall-Bindungsorbitale abgesenkt werden. Bei starken Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen entspricht das HOFFMANN'sche Modell dem vorher beschriebenen.

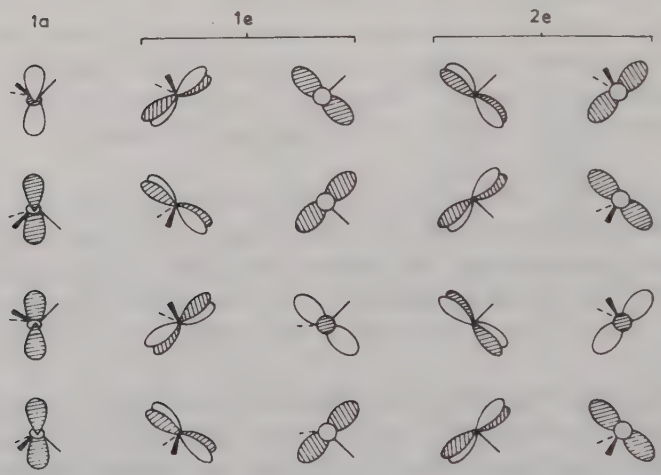
Liegen die Metallatome in einer Kette äquidistant vor, so können die Bindungen zwischen ihnen nicht mehr lokalisiert angenommen werden. Es ergibt sich nach dem Bändermodell eine elektronische Bandstruktur. Die Eigenschaften derartiger Verbindungen lassen sich mit dieser Bandstruktur erklären.

Betrachtet man nur die d-Orbitale, so ergeben sich nach Modellbetrachtungen [59] für die einzelnen Metallatome durch Linearkombination fünf MOs, wobei die beiden energetisch am höchsten liegenden Orbitale durch ihre räumliche Ausdehnung vor allem zur Metall-Ligand-Bindung, die drei anderen bevorzugt zur Metall-Metall-Bindung geeignet sind. In linearen Ketten kombinieren die MOs der einzelnen Metalle zu Energiebändern. Abb. 8 beschreibt die Orbitalfunktionen innerhalb der Bänder, wobei das untere Diagramm bindende, das obere Diagramm antibindende Zustände innerhalb der Bänder darstellt.

Die Energiebänder sind schematisch in Abb. 9 dargestellt. Die Bandbreite und die Energielücke sind entsprechend den dimeren Verbindungen abhängig vom Metall und von den Brückenwinkeln. Das 1 a-Band besitzt σ-Symmetrie, die beiden 1 e-Bänder hauptsächlich π-Symmetrie, sie erhalten jedoch durch die Linearkombination auch etwas δ-Charakter. Sie stehen im wesentlichen

zur Metall-Metall-Bindung zur Verfügung. Neben den 2 e-Bändern sind sie jedoch auch geringfügig an der Metall-Ligand-Bindung beteiligt.

Abb. 8: Orbitalfunktionen innerhalb der Bänder bei flächenverknüpften Oktaederketten mit äquidistanten Metallabständen.



In Bändern die aus n Atomorbitalen gebildet werden, können 2n Elektronen untergebracht werden. Es kann erwartet werden, daß bei d^1 - d^5-Systemen die drei Bänder, die zur Metall-Metall-Bindung beitragen, nicht vollständig gefüllt sind. Damit sollten sich bei derartigen Verbindungen metallische Eigenschaften ergeben.

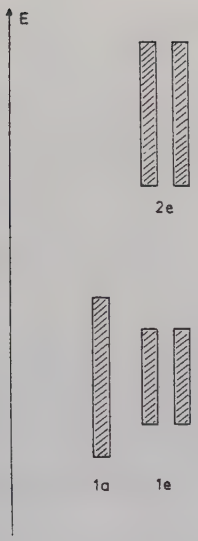
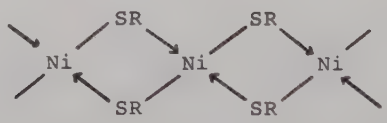


Abb. 9: Schematische Darstellung der d-Orbitalbänder bei flächenverknüpften Oktaedern.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Übergangsmetallthiolate

Mercaptidbildung ist in den höheren Übergangsmetallgruppen seit längerem bekannt. Die meisten dieser Thiolate besitzen polymere Strukturen. Dargestellt wurden bisher die dreiwertigen Thiolate der VI. Nebengruppe mit Ausnahme des Wolfram(III)-thiophenolats [60-62], ferner die Thiolate von Cobalt, Nickel, Palladium, Zink, Cadmium, Quecksilber und Kupfer [63-67]. Beim Nickel existiert eine lösliche Form $Ni(SEt)_2$, für die eine cyclische hexamere Struktur gefunden wurde, die auch bei der entsprechenden Palladiumverbindung vorzuliegen scheint [64,65]. Alle anderen bekannten Thiolate sind unlöslich und besitzen eine polymere kettenförmige Struktur. So wurde von JENSEN [68] für polymeres $Ni(SR)_2$ die folgende Struktur vorgeschlagen:



Zur Darstellung der Thiolate können verschiedene Methoden angewendet werden. Einige typische Reaktionen seien hier erwähnt (Gl. 1 - 5):

a) $Ni(CO)_4 + 2\ RSSR \longrightarrow Ni(SR)_4 + 4\ CO$ [63] (1)

b) $Na_2PdCl_4 + 4\ RSH \longrightarrow Pd(SR)_4 + 2\ NaCl + 2\ HCl$ [63] (2)

c) $(\pi\text{-aren})M(CO)_3 + RSSR/RSH \longrightarrow M(SR)_3$ M = Cr, Mo, W (3)

d) $M(CO)_6 + 3/2\ RSSR\ (3\ RSH) \longrightarrow M(SR)_3 + 6\ CO$ [62] (4)
M = Cr, Mo, W

e) $M + 2\ RSH \xrightarrow{\text{anodische Oxid.}} M(SR)_2$ [67] M = Zn, Cd, Hg (5)

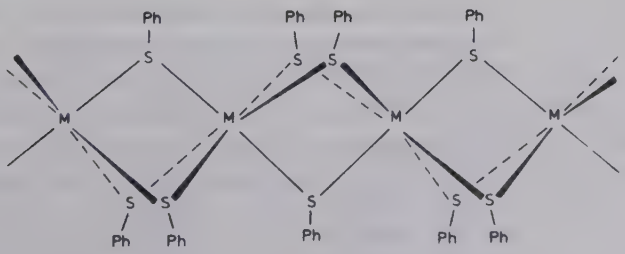
Während die elektrochemische Darstellung der anodischen Oxidation zu den stabilsten Oxidationsstufen der eingesetzten Metalle führt, ist die Reaktion der Metallcarbonyle bzw. der Carbonylderivate mit Disulfid oder Mercaptan dann besonders geeignet, wenn weniger bevorzugte Oxidationsstufen der Metalle erhalten werden sollen (Gl. 6).

$$M(CO)_m + n/2\ RSSR \longrightarrow M(SR)_n + m\ CO \qquad (6)$$

Reaktionen dieses Typs verlaufen über die Spaltung der Schwefel-Schwefel-Bindung im Disulfid und die Oxidation des Metallcarbonyls unter vollständiger Substitution der Carbonylgruppen am Metall. Das Disulfid fungiert also sowohl als Oxidationsmittel wie auch als Nucleophil. Dieser Reaktionstyp stellt die beste Methode zur Darstellung der Thiolate der VI. Nebengruppe dar.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung dreiwertiger Übergangsmetallkomplexe des Wolframs, Eisens und des Rutheniums mit Thiophenol. Diese werden als Modellsubstanzen für eindimensionale Leiter angesehen. Metallische Eigenschaften der Polymere kann man unter der Voraussetzung erwarten, daß die Metallatome entlang der Kette äquidistant angeordnet sind. Die erwartete Kettenstruktur der Verbindungen ist in Abb. 10 dargestellt.

Abb. 10: Erwartete Struktur für die dreiwertigen Übergangsmetallthiolate.



2.2. Tris-thiophenolato-Wolfram(III), $[W(SPh)_3]_\infty$

2.2.1. Darstellung und Eigenschaften von $[W(SPh)_3]_\infty$

Die Darstellung der entsprechenden Chrom- und Molybdänverbindungen $[Cr(SPh)_3]_\infty$ und $[Mo(SPh)_3]_\infty$ gelingt leicht nach der in Gl. (4) beschriebenen Methode der Reaktion zwischen Hexacarbonyl und Disulfid unter vollständiger Substitution der Carbonylgruppen am Metall. Reaktionsmedium ist siedendes Benzol oder Toluol.

Wolframhexacarbonyl dagegen setzt sich bei diesen Bedingungen nicht unter vollständiger CO-Substitution um. In siedendem Xylol (Isomerengemisch) bildet sich ein oligomerer Komplex $(OC)_3[W(SPh)_3]_xW(CO)_3$ mit endständigen CO-Gruppen [69]. Dies läßt sich leicht aus dem IR-Spektrum der Verbindung ableiten, in dem die CO-Valenzschwingungen der Carbonylgruppen in einer für cis-$M(CO)_3X_3$-Verbindungen charakteristischen Weise in die Rassen E und A_1 aufgespalten sind. Wie ein Vergleich der Dissoziationsenergien der M-CO-Bindungen der Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe zeigt, ist eine geringere Reaktivität des $W(CO)_6$ zu erwarten. Während zur Spaltung der Bindung Mo-CO 153,2 kJ/mol gebraucht werden, sind bei der Bindung W-CO 177,1 kJ/mol notwendig.

Tab. 3: Dissoziationsenergien ΔH der M-CO-Bindungen verschiedener Metallcarbonyle [70].

Verbindung	ΔH [kJ/mol]
$Cr(CO)_6$	123,5
$Mo(CO)_6$	153,2
$W(CO)_6$	177,1
$Fe(CO)_5$	117,2

Setzt man $W(CO)_6$ unter Schutzgas bei höherer Temperatur in siedendem Tetrahydronaphthalin (= Tetralin, Kp.: 207° C) mit Diphenyldisulfid nach Gl. (6) um, so erhält man in guten Ausbeuten Tris-thiophenolato-Wolfram(III) (Gl. 7).

$$2\ W(CO)_6 + 3\ PhSSPh \longrightarrow 2\ [W(SPh)_3]_\infty + 12\ CO \qquad (7)$$

Die Valenzschwingungen der CO-Gruppen sind im IR-Spektrum der Verbindung nicht mehr nachweisbar, die Substitution der Carbonylgruppen erfolgt somit bei hoher Temperatur vollständig.

Die braunschwarze Verbindung ist in üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Daraus kann auf einen polymeren Charakter der Verbindung geschlossen werden. In Stickstoffbasen (Pyridin, Chinolin) ist $[W(SPh)_3]_\infty$, wie auch $[Mo(SPh)_3]_\infty$ unter Basenadduktbildung löslich. Es bilden sich Verbindungen des Typs $W(SPh)_3 \cdot n$ Base (n = 1-3). Gleichartige Basenaddukte bilden sich auch bei der direkten Reaktion von $W(CO)_6$ mit PhSSPh in der jeweiligen Base als Lösungsmittel.

Die Darstellung von $[W(SPh)_3]_\infty$ durch elektrolytische Oxidation einer Wolframelektrode in einer Lösung von PhSSPh bzw. PhSH in Acetonitril analog Gl. (5) gelang nicht.

Anode: $\quad W^0 \not\longrightarrow W^{3+} + 3\ e^-$

Kathode: $\quad 3\ PhSH + 3\ e^- \longrightarrow 3\ SPh^- + 3/2\ H_2$

Gesamtreaktion: $W + 3\ PhSH \not\longrightarrow [W(SPh)_3]_\infty + 3/2\ H_2 \qquad (8)$

Gemäß der oben angegebenen Reaktionsgleichung (8) wird an der Kathode Wasserstoff entwickelt, es findet also die Reduktion des Thiophenols zu Thiophenolat statt. Die Oxidation des Wolframs an der Anode bleibt jedoch nicht auf der Oxidationsstufe +III des Metalls stehen, vielmehr findet eine Oxidation zu höheren Oxidationsstufen statt. Die Spannung wurde im Verlauf der Versuche von 0 bis 10 V variiert. Das Potential W/W^{3+} beträgt $e_o = -0{,}11$ V.

Es fallen graublau bis violette Pulver an. Die Farbe der Oxidationsprodukte deutet auf Oxidationsstufen des Wolframs zwischen +V und +VI hin. IR-spektroskopisch ließ sich Thiophenolat in den Verbindungen nachweisen. Auf eine genaue Charakterisierung der Anodenprodukte wurde verzichtet.

2.2.2. Stabilität von $[W(SPh)_3]_\infty$

Über die Hydrolysestabilität der Thiolate der VI. Nebengruppe gibt es in der Literatur widersprüchliche Angaben. Während MITCHELL [60] langsame Hydolyse unter Thiophenolbildung feststellt, verhalten sich die Thiolate nach BROWN und GLASS [62] gegen Hydrolyse stabil.

Indikator für eine eingetretene Hydrolyse unter Thiophenolbildung sollte das Auftreten der S-H-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei ca. 2500 cm^{-1} sein. Nach Hydrolyseversuchen mit $[Mo(SPh)_3]_\infty$ und $[W(SPh)_3]_\infty$ konnte keine IR-Absorption im Bereich um 2500 cm^{-1} festgestellt werden. Es kann damit davon ausgegangen werden, daß sich beide Verbindungen unter normalen Bedingungen gegenüber Hydrolyse stabil verhalten.

Wolfram-tris-thiophenolat besitzt im Vergleich zu der entsprechenden Molybdänverbindung höhere Stabilität. Während sich $[Mo(SPh)_3]_\infty$ nur gegenüber halbkonzentrierten Säuren resistent verhält, zersetzt sich $[W(SPh)_3]_\infty$ selbst in konzentrierten oxidierenden Säuren nur langsam. Der Grund dafür ist möglicherweise in einer oberflächlichen Passivierung durch einen Oxidfilm zu sehen. Darüberhinaus zersetzt sich $[Mo(SPh)_3]_\infty$ bei direkter UV-Bestrahlung langsam im Verlauf mehrerer Wochen. Dies konnte beim $[W(SPh)_3]_\infty$ nicht beobachtet werden.

2.2.3. Magnetische Eigenschaften von $[Mo(SPh)_3]_\infty$ und $[W(SPh)_3]_\infty$

Die magnetischen Suszeptibilitäten der Verbindungen im Temperaturbereich von -150 bis 150° C wurden nach der Methode von GOUY bestimmt.

Die schwach positiven Suszeptibilitätswerte sind im genannten Temperaturbereich im Rahmen der Meßgenauigkeit als temperaturunabhängig anzusehen. Eine Feldstärkeabhängigkeit wurde bei beiden Verbindungen nicht festgestellt. Die magnetischen Momente sind dagegen schwach temperaturabhängig. Beim $[W(SPh)_3]_\infty$ steigt das magnetische Moment von 0,48 B.M. bei -150° C auf 0,77 B.M. bei 150° C an. Der Wert bei Raumtemperatur beträgt 0,67 B.M.

Dies beweist die erwartete starke Kopplung der freien Elektronen der Wolframionen. Für drei ungepaarte Elektronen, wie sie bei den d^3-Systemen W(+III) und Mo(+III) vorliegen, sind ohne Spin-Bahn-Kopplung 3,88 B.M. (spin-only) zu erwarten.

Die Kopplung der Elektronen in der Wolframverbindung ist ausgeprägter als im Molybdänpolymeren. Hier liegen die gefundenen Werte im Temperaturbereich von -110 bis 120° C ansteigend im Bereich von 0,78 bis 1,22 B.M. Das magnetische Moment bei Raumtemperatur beträgt 1,02 B.M. Dies entspricht den von BROWN und MITCHELL für $[Mo(SPh)_3]_\infty$ gefundenen Werten.

Eine eingehende Diskussion der Ergebnisse der magnetischen Messungen erfolgt in Kap. 2.8., eine Beschreibung der Meßmethode in Kap. 2.3.3.

2.3. Tris-thiophenolato-Eisen(III), $[Fe(SPh)_3]_\infty$

2.3.1. Darstellung

Die Darstellung von Thiolaten aus Metallcarbonylen war bisher auf die Thiolate der VI. Nebengruppe und Nickelthiolate beschränkt. HIEBER [71] hatte 1969 versucht Eisenpentacarbonyl mit Diphenyldisulfid in siedendem Pentan zur Reaktion zu bringen, er konnte keine Umsetzung beobachten. Wir fanden jedoch, daß sich $[Fe(SPh)_3]_\infty$ aus $Fe(CO)_5$ und Diphenyldisulfid unter Schutzgas in Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol oder Tetralin bei höheren Temperaturen nach Gl. (9) bildet.

$$Fe(CO)_5 + 3/2\ PhSSPh \longrightarrow [Fe(SPh)_3]_\infty + 5\ CO \qquad (9)$$

Mit steigender Temperatur des Lösungsmittels verkürzt sich die Reaktionsdauer erheblich. Es findet jeweils eine quantitative CO-Substitution statt, wie es auch die relativ schwache Dissoziationsenergie der Fe-CO-Bindung von 117,2 kJ/mol erwarten läßt (vgl. Tab. 3). Die entsprechenden IR-Spektren zeigen keine CO-Valenzbanden.

Das entstehende Eisen-tris-thiophenolat ist pyrophor. Die anfängliche Vermutung, daß bei der Darstellung bei höherer Temperatur ein Teil des Eisencarbonyls zu elementarem Eisen und CO zersetzt wird und die Entzündlichkeit der Verbindung durch Verbrennung dieses sehr reaktiven Eisenstaubes an der Luft bedingt ist, konnte widerlegt werden. Auch nach schonender Darstellung während mehrerer Tage bei 100° C ($Fe(CO)_5$ Kp.: 103° C) war das erhaltene Produkt pyrophor.

Danaben wurden noch andere, vom Eisenpentacarbonyl unabhängige Reaktionswege zur Darstellung von $[Fe(SPh)_3]_\infty$ gefunden. So bildet sich das Thiolat auch aus $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ mit einem Überschuß an Diphenyldisulfid nach Gl. (10).

$$2\ (OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3 + 3\ PhSSPh \longrightarrow 6\ [Fe(SPh)_3] + 12\ CO \qquad (10)$$

Die Reaktion kann sowohl in einer Disulfidschmelze, als auch in Lösung erfolgen. (Vgl. Kap. 2.4.3.)

Eine weitere Darstellungsmethode stellt die anodische Oxidation von Eisendraht analog Gl. (5) dar. Nach Gl.(11)

Anode: $Fe \longrightarrow Fe^{3+} + 3\ e^-$

Kathode: $3/2\ PhSSPh + 3\ e^- \longrightarrow 3\ SPh^-$

Gesamtreaktion: $Fe + 3/2\ PhSSPh \longrightarrow [Fe(SPh)_3]$ (11)

bildet sich Eisen(III)-thiophenolat, wobei Eisen an der Anode zu Eisen(III) oxidiert und das Disulfid an der Kathode zu Thiolat reduziert wird. Statt Disulfid kann auch Thiophenol eingesetzt werden. Der Kathodenprozeß der Reaktion lautet dann:

Kathode: $6\ HSPh + 6\ e^- \longrightarrow 3\ H_2 + 6\ SPh^-$

Die elektrolytische Darstellung kann in trockenem Acetonitril mit $NaBPh_4$ als Leitsalz bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Da das Normalpotential der Reaktion Fe/Fe^{3+} $e_o = -0.036$ V beträgt, kann bei schwachen Spannungen bis 10 V gearbeitet werden. Luftzutritt und Feuchtigkeit sind dabei zu vermeiden. Das bei der elektrolytischen Darstellung anfallende Produkt ist besonders rein.

Den Aufbau der Elektrolysezelle zeigt Abb. 11. Eine brauchbare Anode läßt sich leicht durch Einschmelzen eines Stückes Metalldraht in die Kapillare eines auf einer Seite ausgezogenen Glasrohres herstellen. In das zugeschmolzene Glasrohr

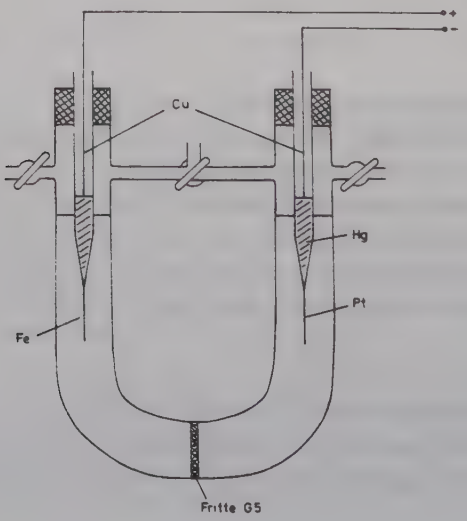
werden einige Tropfen Quecksilber gefüllt, in die der Kontakt zur Spannungsquelle eintaucht. Als Kathode findet eine auf die gleiche Weise hergestellte Platinelektrode Verwendung.

Die Darstellung analog zur Synthese des Rutheniumthiolats aus $Fe(acac)_3$ und Thiophenol gelingt jedoch nicht. Offenbar liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion, im Gegensatz zum Ruthenium, hier auf der Seite des stabileren $Fe(acac)_3$. Dieses Gleichgewicht läßt sich auch unter Verwendung stark polarer und hochsiedender Lösungsmittel nicht in Richtung $[Fe(SPh)_3]_\infty$ verschieben (Gl. 12).

$$Fe(acac)_3 + 3\ HSPh \longleftarrow [Fe(SPh)_3] + 3\ Hacac \qquad (12)$$

Allerdings wurde unter Verwendung von Äthylenglycol als Lösungsmittel ein ebenfalls polymerer Mischkomplex der wahrscheinlichen Zusammensetzung $[Fe(SPh)(OCH_2CH_2O)]$ erhalten.

Abb. 11: Aufbau der Elektrolysezelle zur Darstellung von $[Fe(SPh)_3]_\infty$.



2.3.2. Stabilität und Eigenschaften

Eisen-tris-thiophenolat besitzt eine dunkelbraune Farbe. Es ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Damit kann ein polymerer Charakter der Verbindung angenommen werden.

Die unter Schutzgas unbegrenzt haltbare Substanz hydrolysiert durch Luftfeuchtigkeit unter Aufglühen zu Fe_2O_3. Dabei wird Thiophenol abgespalten. Die Substanz ist dadurch chemisch weit weniger stabil als die entsprechende Rutheniumverbindung, die selbst durch konzentrierte Säuren nur langsam angegriffen wird.

$[Fe(SPh)_3]_\infty$ zersetzt sich thermisch oberhalb 200° C unter Abspaltung von Diphenyldisulfid.

2.3.3. Magnetische Eigenschaften

2.3.3.1. Allgemeine Meßmethodik

Die magnetischen Messungen wurden mit einer Magnetwaage nach dem GOUY-Prinzip [72] durchgeführt. Hierbei wird die fein verriebene Substanz in ein geeichtes Glasröhrchen der Dicke 2-3 mm unter Schutzgas eingefüllt und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Füllhöhe des Röhrchens muß mindestens 14 cm betragen. Die Probe wird zwischen den abgestumpften Polschuhen eines Elektromagneten an einer empfindlichen Waage aufgehängt.

Bei der GOUY-Methode wird anhand der Gewichtsänderung der Probe die Kraft gemessen, mit der die Probe nach Anlegen des Magnetfeldes in dieses hineingezogen oder herausgedrückt wird.

Um Feldstärkeabhängigkeit erkennen zu können, wird bei verschiedenen Feldstärken zwischen 5 000 und 10 000 Oerstedt gemessen. Die Molsuszeptibilität der Probe errechnet sich aus den Meßergebnissen zu (Gl. 13):

$$\chi_{mol} = \frac{2h \cdot MG}{m \cdot H'^2_{max}} (\Delta m - \Delta m_{rö}) - \chi_{mol\ dia} \quad [cm^3/mol] \qquad (13)$$

h = Füllhöhe [cm]
m = Einwaage [g]
MG = Molekulargewicht [g/mol]
$H'^2_{max} = H^2_{max}/g$ [mg/cm^2] = angelegte Feldstärke
Δm = gemessene Massendifferenz
$\Delta m_{rö}$ = Korrektur des diamagnetischen Anteils des Röhrchens
$\chi_{mol\ dia}$ = Korrektur des diamagnetischen Anteils der Probe

Bei den gemessenen Gewichtsänderungen wirken sich auch die diamagnetischen Anteile des Röhrchens und der Probe aus. Das Meßergebnis muß daher diesbezüglich korrigiert werden. Über die LANGEVIN-Beziehung (Gl. 14) kann die Suszeptibilität mit atomaren Konstanten beschrieben werden:

$$\chi_{mol} = \frac{\mu^2 \cdot N_L}{3 \cdot k \cdot T} \qquad (14)$$

N_L = Loschmidt'sche Zahl
k = Boltzmann-Konstante
T = Temperatur

Für das experimentelle magnetische Moment μ_{exp} der Probe gilt dann (Gl. 15):

$$\mu_{exp} = \sqrt{\frac{3\ k}{\mu_B^2\ N_L}} \cdot \sqrt{\chi_{mol} \cdot T} = 2{,}83 \sqrt{\chi_{mol} \cdot T} \quad [B.M.] \qquad (15)$$

$\mu_B = e \cdot h/4\pi \cdot m_e \cdot c$ Bohr'sches Magneton [B.M.]

Gehorcht die Suszeptibilität dem CURIE-WEISS-Gesetz, dann gilt entsprechend Gl. 16:

$$\mu_{exp} = \sqrt{\frac{3\,k}{\mu_B^2\,N_L}} \cdot \sqrt{\chi_{mol} \cdot (T - \Theta)} = 2{,}83 \sqrt{\chi_{mol} \cdot (T - \Theta)} \quad [B.M.] \quad (16)$$

Aus der Atomtheorie läßt sich ein Erwartungswert für das effektive magnetische Moment μ_{eff} ableiten (Gl. 17):

$$\mu_{eff} = \sqrt{4S(S + 1) + L(L + 1)} \cdot \mu_B \quad (17)$$

S = Spinquantenzahl
L = Bahndrehimpulsquantenzahl[x]

Liegt keine Spin-Bahn-Kopplung vor, so entspricht dem magnetischen Moment ein nur von der Spinquantenzahl S abhängiges theoretisches Spinmoment (Gl. 18):

$$\mu_{eff\ (s.o.)} = \sqrt{4S(S + 1)} \cdot \mu_B \quad (18)$$

---

[x] Nach der RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung findet eine starke Kopplung der Bahnanteile untereinander und eine starke Kopplung der Spinanteile untereinander statt. Dadurch addieren sich die Spins der einzelnen Elektronen zu einem Gesamtspin mit der Spinquantenzahl S und die Bahndrehimpulse der einzelnen Elektronen zu einem Bahndrehimpuls mit der Bahndrehimpulsquantenzahl L.

2.3.3.2. Interpretation der Meßergebnisse

Die magnetische Suszeptibilität von $[Fe(SPh)_3]_\infty$ wurde im Temperaturbereich von -180 bis 80° C bestimmt.

Für Fe^{3+} kann als d^5-System im high-spin-Fall paramagnetisches Verhalten entsprechend fünf ungepaarten Elektronen erwartet werden. Der theoretische Wert für das magnetische Moment (Spin-only-Wert) beträgt 5.92 B.M. Spin-Bahn-Kopplung ist nicht zu erwarten. Im low-spin-Fall sollte der Paramagnetismus für ein freies Elektron gefunden werden. Durch Spin-Bahn-Kopplung erhöht sich bei d^5-low-spin-Systemen der theoretische Spin-only-Wert des magnetischen Moments von 1,73 B.M. auf experimentelle Werte bis 2,5 B.M.

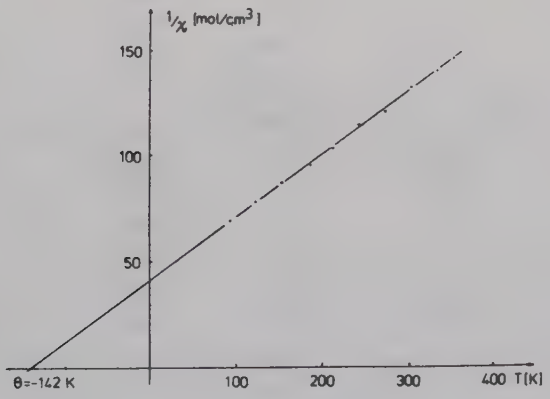
Experimentell findet man für $[Fe(SPh)_3]_\infty$ eine lineare Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität entsprechend dem CURIE-WEISS-Gesetz und damit paramagnetisches Verhalten (Abb. 12). Die paramagnetische CURIE-Temperatur ergab sich nach linearer Extrapolation der Meßwerte auf $1/\chi = 0$ zu Θ = -142 K. Das magnetische Moment ist im Rahmen der Meßgenauigkeit als temperaturunabhängig zu betrachten. Die Berechnung nach Gl. 16 unter Berücksichtigung der CURIE-Temperatur ergab Werte für das magnetische Moment von etwa 5,35 B.M.

Damit kann für Fe(III)-thiophenolat eine d^5-high-spin-Konfiguration der Eisenionen angenommen werden. Direkte Wechselwirkungen der freien Elektronen entlang der Kette sind wegen der geringen Ausdehnung der 3d-Orbitale in der ersten Übergangsmetallreihe wenig wahrscheinlich. Entsprechend wurde auch beim $[Cr(SPh)_3]_\infty$ ein dem theoretischen Wert von 3,87 B.M. entsprechendes magnetisches Moment gefunden [61].

Das gegenüber dem theoretischen Wert von 5,92 B.M. (experimentell werden i.a. 5,7 - 6,0 B.M. gefunden) etwas verminderte

magnetische Moment beim $[Fe(SPh)_3]_\infty$ deutet möglicherweise auf eine Spinkopplung durch Superaustausch hin, die jedoch nur schwach ausgeprägt ist. Neben der direkten Wechselwirkung wird von HOFMANN [58] bei Systemen mit M-L-M-Winkeln größer als 75° die Möglichkeit eines "rechtwinkligen" Superaustausches über den Liganden diskutiert. In Analogie zu den Verhältnissen am mittleren Fe-Atom des oligomeren Komplexes $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ (vgl. Tab. 8) sind beim Eisen(III)-thiophenolat Winkel Fe-S-Fe von etwa 80° zu erwarten.

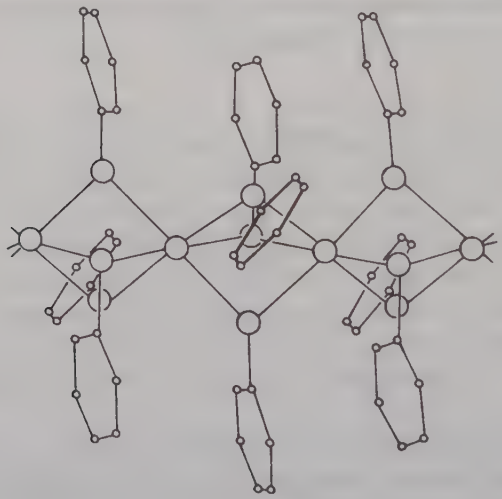
Abb. 12: Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität beim $[Fe(SPh)_3]_\infty$.



2.3.4. Die Struktur von $[Fe(SPh)_3]_\infty$

Da die polymere Verbindung nach Gleichung (10) aus $[Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe]$-Einheiten synthetisiert werden kann, deren Struktur bekannt ist, können einige strukturelle Aspekte der dreikernigen Verbindung auf die polymere Kette übertragen werden. $[Fe(SPh)_3]_\infty$ besteht demnach aus einer unendlichen Kette von Fe-Atomen, die durch jeweils drei μ^2-Thiophenolatbrücken miteinander verbunden sind. (Siehe Abb. 13).

Abb. 13: Vermutete Struktur von $[Fe(SPh)_3]_\infty$.



Wie die magnetischen Eigenschaften der Verbindung zeigen, liegen die Fe-Atome in high-spin-Konfiguration vor und es wird keine Wechselwirkung der freien Elektronen der Metallatome beobachtet. Dementsprechend kann ein ähnlich langer Fe-Fe-Abstand wie im $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ angenommen werden. Metallpaarbildung wie in den Thiolaten der höheren Übergangsmetallreihen ist aufgrund der magnetischen

Eigenschaften auszuschließen. Die Eisenatome sollten äquidistant angeordnet sein.

Die etwas nach höheren Wellenzahlen verschobene ν_{Fe-S} gegenüber dem dreikernigen Komplex spricht für eine geringfügige Verkürzung des Fe-S-Abstandes gegenüber 251 pm. Das Fehlen der zweiten ν_{Fe-S} im FIR-Spektrum im Vergleich zu den anderen Thiophenolatkomplexen beweist weiterhin eine geringere Verzerrung der oktaedrischen Koordination der Fe-Atome (vgl. Kap. 2.9.2).

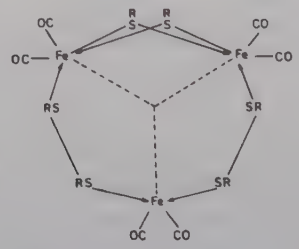
2.4. Hexa-(μ^2-thiophenolato)-hexa-(carbonylato)-tri-Eisen(II), $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$

2.4.1. Darstellung und Eigenschaften

Thiolate besitzen die ausgeprägte Eigenschaft, in Übergangsmetallcarbonylderivaten als Brückenliganden zu fungieren. So sind zweikernige Komplexe wie das $(OC)_3Fe(SPh)_2Fe(CO)_3$ [84] , das durch Reaktion des dreikernigen Eisencarbonyls $Fe_3(CO)_{12}$ mit Diphenyldisulfid dargestellt wird, oder Kationen $[(OC)_3Fe(SMe)_3Fe(CO)_3]^+$ [102] bekannt.

1969 wurde von HIEBER [71] ein diamagnetischer, dunkelgrüner Eisenkomplex der Summenformel $Fe_3(CO)_6(SPh)_6$ publiziert, den er in siedendem Pentan unter UV-Bestrahlung erhalten hatte. HIEBER postulierte für diese Verbindung eine vom dreikernigen Eisencarbonyl abgeleitete Struktur, bei der die Eisenatome ein gleichseitiges Dreieck bilden und neben Thiolatbrücken auch Disulfidbrücken vorliegen (Abb. 14). An jedes Fe-Atom der Verbindung sind endständig zwei Carbonylgruppen gebunden.

Abb. 14: Vermutliche Struktur des HIEBER'schen Komplexes $Fe_3(CO)_6(SPh)_6$.



Bei eigenen Versuchen zur Umsetzung von Diphenyldisulfid mit $Fe(CO)_5$ wurde in n-Heptan bei Bestrahlen mit einer Hg-Tauchlampe bei Raumtemperatur und unter Schutzgas eine ebenfalls dunkelgrüne Eisenverbindung der Summenformel $Fe_3(CO)_6(SPh)_6$ erhalten. Das paramagnetische Verhalten der Verbindung wies jedoch darauf hin, daß es sich hierbei nicht um den von HIEBER erhaltenen diamagnetischen Komplex handeln konnte, sondern ein Isomeres vorliegen mußte. Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung zeigte, daß es sich um einen linearen dreikernigen Komplex handelt, der am besten mit der Formel $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ zu beschreiben ist. Die Verbindung stellt die dreikernige Zwischenstufe zum $[Fe(SPh)_3]_\infty$ dar.

$(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ ist gut löslich in mäßig polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder $CHCl_3$, weniger gut in Toluol oder Alkohol. In n-Heptan wird nur eine geringe Löslichkeit beobachtet.

2.4.2. Stabilität

Die mittlere Oxidationsstufe der Fe-Atome in der Verbindung $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ beträgt +II. Dementsprechend ist die Substanz leicht oxidierbar. Bei längerem Stehen der Substanz oder ihrer Lösung an der Luft zersetzt sie sich langsam unter Bildung von Fe_2O_3. Dabei findet eine Abspaltung von PhSSPh und CO statt. Unter Schutzgas ist die Verbindung jedoch unbegrenzt haltbar.

Beim Erhitzen ist die Verbindung bis 109° C stabil. Danach zersetzt sie sich in zwei voneinander unabhängigen Schritten. Differentialthermoanalytische und differentialthermogravimetrische Untersuchungen zeigen, daß bei 109° C die Abspaltung der Carbonylgruppen beginnt. Dieser Prozeß ist

bei 158° C beendet. Die Thiolatgruppen werden erst ab 216° C abgespalten, die Zersetzung der Substanz ist bei 280° C abgeschlossen. Beide Zersetzungsschritte sind endotherm. Die abgespaltenen Fragmente lassen sich aufgrund der auftretenden Massendifferenzen eindeutig zuordnen. Die Verbindung zeigt damit auch thermisch ein anderes Verhalten als das HIEBER'sche Isomere, bei dem oberhalb 130° C Zersetzung unter Bildung von Diphenyldisulfid beobachtet wurde.

Bemerkenswerterweise zeigt jedoch das Massenspektrum von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ den intensivsten Peak (I = 100) bei m/e = 218, entsprechend Diphenyldisulfid. Erst der nächsthöhere Peak entspricht mit m/e = 109 Thiophenolat. Neben verschiedenen Spaltprodukten der Liganden werden als Fragmente auch sämtliche Carbonylstufen am Eisen erhalten. $Fe(CO)$, m/e = 84; $Fe(CO)_2$, m/e = 112; $Fe(CO)_3$, m/e = 140. Der Molekülpeak tritt nicht auf.

2.3.4. Chemisches Verhalten

Auf die leichte Oxidierbarkeit der Verbindung wurde bereits hingewiesen.

Aus dem thermischen Verhalten kann geschlossen werden, daß nach beendeter Abspaltung der Carbonylgruppen das Eisen-Thiolatgerüst noch erhalten bleibt. Damit sollte unter Zugabe von Diphenyldisulfid eine Verknüpfung der dreikernigen linearen Fragmente zum polymeren $[Fe(SPh)_3]_\infty$ möglich sein. Dies gelingt leicht. Die Reaktion kann sowohl in Lösung als auch in einer Diphenyldisulfidschmelze durchgeführt werden, wobei sich nach Gl. (10) quantitativ $[Fe(SPh)_3]_\infty$ bildet.

$$2\ (OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3 + 3\ PhSSPh \longrightarrow 6\ [Fe(SPh)_3] + 12\ CO \qquad (10)$$

Ein Austausch der CO-Gruppen gegen Pyridin ist nicht möglich. Bei Zugabe von trockenem Pyridin zu einer Lösung der Substanz tritt sofort Farbänderung von dunkelgrün nach rot-orange ein, unter gleichzeitiger CO-Abspaltung. Offensichtlich findet eine Fragmentierung des Eisengerüstes statt, wobei mehrere monomere bzw. dimere Spaltprodukte gebildet werden. Auf eine weitergehende Untersuchung dieser wenig beständigen Produkte wurde verzichtet.

2.4.4. Umsetzung von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ mit $Mo(CO)_6$ und PhSSPh

Die Nitrogenase ist ein Enzym, durch das in der Natur aus Luftstickstoff NH_3 gebildet wird (siehe Gl. 19).

$$\text{atm. } N_2 \xrightarrow[RT/1\ atm]{H_2O} 2\ NH_3 \qquad (19)$$

Die Aufklärung des Mechanismus dieser Reaktion wird seit einigen Jahren sehr intensiv anhand von Modellsubstanzen und Modellreaktionen versucht. In der Nitrogenase liegen sowohl Molybdän-, als auch Eisen- und Schwefelatome vor. Durch Reaktion von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ mit $Mo(CO)_6$ könnte eine lineare kettenförmige Verbindung synthetisiert werden, die unter Umständen als Modellsubstanz in der Nitrogenaseforschung Verwendung finden könnte. Daneben wären natürlich im Rahmen dieser Arbeit die magnetischen und elektrischen Eigenschaften dieser gemischten Kette von Bedeutung.

$(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3 + 2\ Mo(CO)_6 + 3\ PhSSPh$

$\longrightarrow (OC)_3Mo(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Mo(CO)_3$ (20 a)

oder $\longrightarrow [Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Mo(SPh)_3]_\infty$ (20 b)

oder $\longrightarrow [Fe(SPh)_3]_\infty + [Mo(SPh)_3]_\infty$ (20 c)

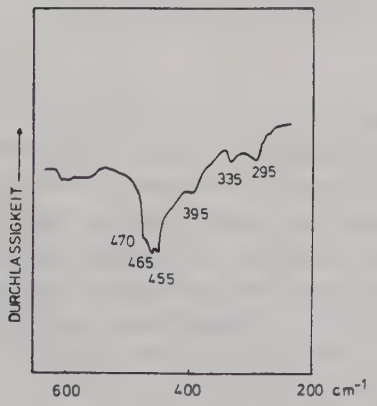
oder $\longrightarrow [(Fe(SPh)_3)_n(Mo(SPh)_3)_m]$ (20 d)

Nach mehrstündigem Rühren der Komponenten in siedendem Toluol läßt sich ein dunkelbraun-schwarzes luftstabiles Reaktionsprodukt erhalten, das kein Carbonyl mehr enthält. Eine Reaktion nach Gl.(20 a) ist damit nicht erfolgt. Es muß allerdings daran gezweifelt werden, ob es sich um das gewünschte Polymere nach Gl. (20 b) handelt. Entsprechend Gl. (20 c) ist auch die Bildung der Fe- und Mo-Thiolate nebeneinander möglich oder aber eine statistische Verteilung von Mo-Thiolatfragmenten in der Fe-Kette (Gl. 20 d). Sämtliche Produkte können auch nebeneinander vorliegen. Da man für diese Unlöslichkeit erwarten muß, kann eine Trennung durch Herauslösen einzelner Komponenten nicht durchgeführt werden.

Da die einzelnen Komponenten auf jeden Fall stöchiometrisch zur Reaktion kommen, gibt auch die Elementaranalyse keinen Aufschluß über die Produktzusammensetzung. Eisen und Molybdän lassen sich nebeneinander nachweisen.

Das FIR-Spektrum (Abb. 15) zeigt zwei M-S-Valenzschwingungen bei 465 und 455 cm^{-1}, die den Mo-S- bzw. Fe-S-Schwingungen zugeordnet werden können. Die Fe-S-Valenzschwingung des polymeren Fe-Thiolats bei 490 cm^{-1} tritt nicht auf. Die kurzwellige Verschiebung dieser Bande deutet möglicherweise auf eine Mo-Fe-Thiolatbildung hin. Die übrigen Banden entsprechen den polymeren Thiolaten und können dementsprechend interpretiert werden (vgl. Kap. 2.9.2.). Die wichtigsten Schwingungsbanden sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Abb. 15: FIR-Spektrum des Reaktionproduktes nach Gl. (20) im Bereich von 650 - 200 cm^{-1}.



Tab. 4: Schwingungsbanden im FIR-Spektrum des Reaktionsproduktes nach Gl. (20).

Frequenz [cm^{-1}]	Zuordnung
470 sh	δ_{S-Ph}
465 m	ν_{M-S}
455 m	ν_{M-S}
395 sh	ν_{M-S}
335 w	ν_{M-S}
295 w	ν_{M-S}

2.4.5. Strukturbestimmung von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$

2.4.5.1. Kristalldaten und Raumgruppe von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$

Das in 2.4.1. beschriebene $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ bildet beim Umkristallisieren in Aceton pseudohexagonale schwarze Kristallsäulen. Zur Strukturbestimmung wurde ein Einkristall mit den Abmessungen 0,3 x 0,3 x 0,1 mm verwendet. Die Kristalle von $Fe_3(CO)_6(SPh)_6$ zersetzen sich bei Zimmertemperatur langsam unter Verlust der in der Struktur enthaltenen Solvatmoleküle. Alle röntgenographischen Untersuchungen mußten daher unter Kühlung bei -80° C durchgeführt werden.

Da eine Kühlmessung an der Buerger-Kamera nicht durchgeführt werden konnte, wurden die in Tab. 5 angegebenen Gitterkonstanten auf einem Automatischen Einkristalldiffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS mit 25 genau vermessenen Reflexen hoher Beugungswinkel durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt. Unter Heranziehen der Methode von KEMPSTER und LIPSON [74] zur Abschätzung der Zahl der Atome in der Elementarzelle ergab sich die Zahl von etwa 140 Atomen und damit von 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Tab. 5: Kristalldaten von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$

Formel	$Fe_3(CO)_6(SC_6H_5)_6 \cdot 2\ (CH_3)_2CO$
Molmasse	1106,79
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten bei -80° C	$a = 1195,3 \pm 0,5$ pm
	$b = 1388,4 \pm 1,0$ pm
	$c = 1594,2 \pm 1,1$ pm
	$\alpha = 89,51 \pm 0,06°$
	$\beta = 98,36 \pm 0,06°$
	$\gamma = 99,12 \pm 0,06°$

Tab. 5: Fortsetzung

Formeleinheiten	Z = 2
Zellvolumen	V = 2584,03 $10^6 \cdot pm^3$
Dichte	ϱ = 1,422 g/cm^3
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit $I > 3\,\sigma(I)$	4014

$Fe_3(CO)_6(SPh)_6$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$. Als exakte Summenformel der kristallinen Verbindung ergab sich $Fe_3(CO)_6(SPh)_6 \cdot 2(CH_3)_2CO$, da noch vier Solvatmoleküle in die Elementarzelle eingelagert sind.

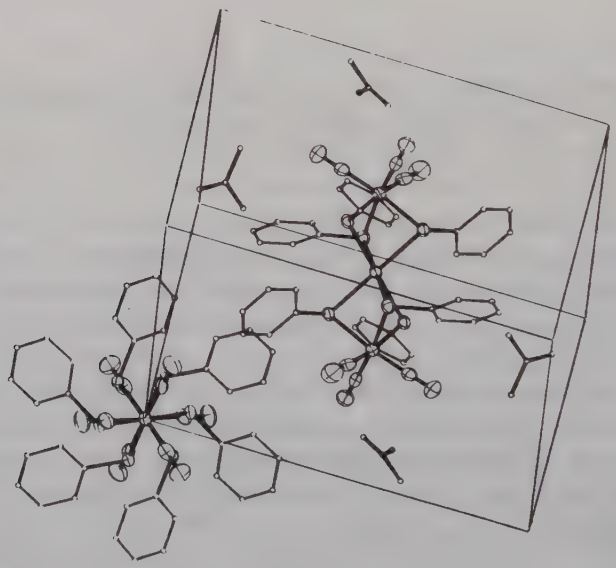
2.4.5.2. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$

Bei der Intensitätsmessung mit $Mo_{K\alpha}$-Strahlung (Graphit-Monochromator) wurden im Beugungswinkelbereich von $\Theta = 3^o$ bis 22^o alle Reflexe des reziproken Gitters erfaßt. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden, da der lineare Absorptionskoeffizient $\mu = 11{,}29\ cm^{-1}$ relativ klein ist und eine Messung ausgewählter Reflexe mit ψ-scan kein Anzeichen für ausgeprägte Absorptionsfehler ergab. Nach der üblichen LP-Korrektur und der Mittelung über die symmetrieverknüpften Teile des reziproken Gitters verblieben 4 041 unabhängige Intensitätswerte mit $I > 3\,\sigma(I)$.

Die Lösung der Struktur gelang mit den Direkten Methoden [75] und anschließenden Differenzfouriersynthesen. 2 Fe-Atome befanden sich auf den Inversionszentren 0, 0, 0 und 1/2, 1/2, 1/2, zwei weitere Fe-Atome auf der allgemeinen Lage x,y,z. Somit ergaben sich zwei Komplexe mit linearer Anordnung der Eisen-

atome. Danach wurden die S-Atome auf Brückenpositionen zwischen den Fe-Atomen lokalisiert. Nach weiteren Differenzfouriersynthesen konnten die Lagen der Carbonylgruppen und der Phenylgruppen festgelegt werden. Bis dahin wurden mit Ausnahme der Phenylprotonen alle Atome des Komplexes $Fe_3(CO)_6(SPh)_6$ isotrop bis zu einem Gütefaktor von R = 11,5%[x] verfeinert. Daraufhin ergab eine erneute Differenzfouriersynthese, daß noch vier Moleküle des Lösungsmittels Aceton in der Elementarzelle vorhanden sind.

Abb. 16: Elementarzelle von $Fe_3(CO)_6(SPh)_6 \cdot 2\ (CH_3)_2CO$.



---

[x] Der Wert ist definiert als $R = \frac{\sum \| |F_o| - |F_c| \|}{\sum |F_o|} \cdot 100$

Ihre Berücksichtigung verbesserte den R-Wert auf 6,5%. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die Eisen- und Schwefelatome sowie der Atome der CO-Gruppen konvergierte die Verfeinerung bei R = 4,7%. Nun wurden noch die berechneten Lagen der Phenylprotonen in die Strukturfaktorberechnung einbezogen, hierbei ergab sich dann der endgültige Wert von 4,6%.

Die Orts- und Temperaturparameter der Atome , sowie wichtige Abstände und Winkel sind in den Tabellen 6 - 8 zusammengefaßt. Die Lage der beiden Komplexe in der Elementarzelle ist in Abb. 16 dargestellt.

Tab. 6: Orts- und Temperaturparameter der Atome in $Fe_3(CO)_6(SPh)_6 \cdot 2\ (CH_3)_2CO$. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B[$pm^2 \cdot 10^6$]
Fe1	0.000	0.000	0.000	2.03(3)
Fe2	0.17479(8)	-0.15080(7)	0.01149(6)	2.25(2)
S1	0.0387(2)	-0.1216(1)	-0.1037(1)	2.31(4)
S2	0.2114(2)	0.0195(1)	0.0294(1)	2.31(4)
S3	0.0238(2)	-0.1473(1)	0.0903(1)	2.23(4)
O21	0.1089(5)	-0.3611(4)	-0.0266(4)	4.3(1)
O22	0.3138(5)	-0.1798(4)	0.1726(4)	4.8(1)
O23	0.3585(5)	-0.1201(5)	-0.0938(4)	4.9(1)
C21	0.1342(6)	-0.2801(6)	-0.0120(4)	2.7(2)
C22	0.2638(7)	-0.1681(6)	0.1097(5)	3.2(2)
C23	0.2879(6)	-0.1341(6)	-0.0524(6)	3.4(2)
C101	0.0993(6)	-0.0766(5)	-0.1942(5)	2.7(1)
C102	0.1660(7)	0.0131(6)	-0.1975(5)	3.9(2)
C103	0.2111(9)	0.0436(8)	-0.2710(7)	5.5(2)
C104	0.1867(9)	-0.0171(8)	-0.3410(7)	6.4(3)
C105	0.1166(9)	-0.1031(8)	-0.3407(7)	6.5(3)
C106	0.0724(8)	-0.1357(7)	-0.2671(6)	4.7(2)

Tab. 6: Fortsetzung

Atom	x	y	z	B[pm^2·10^6]
C201	0.2729(6)	0.0597(5)	0.1354(4)	2.4(1)
C202	0.2096(6)	0.0487(5)	0.2023(5)	2.7(1)
C203	0.2600(7)	0.0896(6)	0.2814(5)	3.4(2)
C204	0.3687(7)	0.1386(6)	0.2930(5)	3.8(2)
C205	0.4323(8)	0.1475(7)	0.2284(6)	4.7(2)
C206	0.3845(7)	0.1079(6)	0.1481(5)	3.7(2)
C301	-0.0813(6)	-0.2538(5)	0.0686(4)	2.4(1)
C302	-0.0797(7)	-0.3283(6)	0.1272(5)	3.6(2)
C303	-0.1620(8)	-0.4138(7)	0.1133(6)	4.9(2)
C304	-0.2425(8)	-0.4241(7)	0.0438(6)	4.6(3)
C305	-0.2449(7)	-0.3511(6)	-0.0147(6)	4.1(2)
C306	-0.1642(7)	-0.2657(6)	-0.0024(5)	3.4(2)
Fe3	0.500	0.500	0.500	2.14(3)
Fe4	0.26891(9)	0.35868(8)	0.52450(7)	2.57(2)
S4	0.3142(2)	0.5295(1)	0.5390(1)	2.60(4)
S5	0.3592(2)	0.3890(1)	0.4037(1)	2.37(4)
S6	0.4534(2)	0.3585(1)	0.5960(1)	2.48(4)
O41	0.2334(6)	0.1475(4)	0.4837(4)	4.9(2)
O42	0.1892(6)	0.3345(5)	0.6897(4)	5.7(2)
O43	0.0512(5)	0.3965(6)	0.4291(4)	6.2(2)
C41	0.2475(7)	0.2285(6)	0.5081(5)	3.4(2)
C42	0.2192(7)	0.3446(6)	0.6258(5)	3.5(2)
C43	0.1346(7)	0.3798(6)	0.4659(5)	3.8(2)
C401	0.3158(6)	0.5697(5)	0.6458(5)	2.7(1)
C402	0.4071(7)	0.5652(6)	0.7092(5)	3.6(2)
C403	0.4042(7)	0.6032(6)	0.7904(5)	3.9(2)
C404	0.3137(8)	0.6416(7)	0.8072(6)	4.9(2)
C405	0.2251(9)	0.6455(8)	0.7475(7)	6.6(3)
C406	0.2244(8)	0.6101(7)	0.6637(6)	5.1(2)

Tab. 6: Fortsetzung 2

Atom	x	y	z	B[pm^2·10^6]
C501	0.2681(6)	0.4242(5)	0.3179(4)	2.4(1)
C502	0.2663(7)	0.5226(6)	0.3034(5)	3.4(2)
C503	0.1954(7)	0.5511(6)	0.2338(5)	3.8(2)
C504	0.1248(7)	0.4832(6)	0.1798(6)	4.1(2)
C505	0.1260(7)	0.3863(7)	0.1946(6)	4.2(2)
C506	0.1974(7)	0.3555(6)	0.2525(5)	3.4(2)
C601	0.5083(6)	0.2501(5)	0.5755(5)	2.8(1)
C602	0.5530(6)	0.2348(6)	0.5021(5)	3.1(2)
C603	0.6000(7)	0.1508(6)	0.4916(6)	4.2(2)
C604	0.6013(8)	0.0824(7)	0.5558(6)	5.0(2)
C605	0.5588(9)	0.0963(8)	0.6276(7)	5.6(2)
C606	0.5120(7)	0.1801(7)	0.6381(6)	4.2(2)
O1	0.4188(7)	0.6997(6)	0.0198(6)	8.6(2)
O2	-0.0069(7)	0.2090(6)	0.5391(5)	8.3(2)
C1	0.4898(8)	0.6998(7)	0.0820(6)	5.1(2)
C2	0.486(1)	0.6196(9)	0.1395(8)	7.8(3)
C3	0.580(1)	0.784(1)	0.1032(8)	8.1(3)
C4	-0.0663(8)	0.2074(7)	0.5933(6)	5.3(2)
C5	-0.077(1)	0.130(1)	0.649(1)	11.1(5)
C6	-0.122(1)	0.287(1)	0.609(1)	10.5(4)

In Tab. 7 sind die anisotropen Temperaturparameter der Eisen und Schwefelatome sowie der Carbonylgruppen zusammengestellt. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}\cdot h^2\cdot a^{*2} + U_{22}\cdot k^2\cdot b^{*2} + U_{33}\cdot l^2\cdot c^{*2} + 2U_{12}\cdot h\cdot k\cdot a^*\cdot c^* + 2U_{23}\cdot k\cdot l\cdot b^*\cdot c^* + 2U_{13}\cdot h\cdot l\cdot a^*\cdot c^*)].$$

Tab. 7: Anisotrope Temperaturparameter U_{ij} der Fe- und S-Atome sowie der Carbonylgruppen. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe1	0.0295(7)	0.0254(7)	0.0228(7)	0.0041(6)	0.0024(6)	-0.0023(6)
Fe2	0.0320(5)	0.0299(5)	0.0249(5)	0.0064(4)	0.0028(4)	-0.0022(5)
Fe3	0.0315(7)	0.0246(7)	0.0242(7)	0.0022(6)	0.0002(6)	-0.0003(6)
Fe4	0.0350(6)	0.0330(6)	0.0273(5)	-0.0022(5)	0.0016(5)	-0.0001(5)
S1	0.0345(9)	0.0318(9)	0.0221(9)	0.0057(8)	0.0019(8)	-0.0054(8)
S2	0.0305(9)	0.031(1)	0.0259(9)	0.0013(8)	0.0034(8)	-0.0021(8)
S3	0.0342(9)	0.0274(9)	0.0240(9)	0.0031(8)	0.0061(8)	-0.0008(8)
S4	0.035(1)	0.033(1)	0.031(1)	0.0066(8)	0.0014(8)	-0.0014(8)
S5	0.035(1)	0.0287(9)	0.0246(9)	0.0024(8)	-0.0016(8)	-0.0000(8)
S6	0.039(1)	0.0272(9)	0.0258(9)	0.0032(8)	-0.0034(8)	0.0013(8)
O21	0.066(3)	0.034(3)	0.063(4)	0.014(3)	0.003(3)	-0.011(3)
O22	0.066(4)	0.070(4)	0.046(3)	0.025(3)	-0.015(3)	0.000(3)
O23	0.050(3)	0.077(4)	0.072(4)	0.018(3)	0.030(3)	0.003(3)
O41	0.095(4)	0.034(3)	0.050(3)	-0.014(3)	0.015(3)	-0.008(3)
O42	0.085(4)	0.084(5)	0.043(3)	-0.017(4)	0.029(3)	-0.005(3)
O43	0.033(3)	0.123(6)	0.075(4)	0.007(4)	-0.004(3)	0.029(4)

Tab. 7: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C21	0.037(4)	0.044(4)	0.026(4)	0.012(3)	0.007(3)	-0.003(3)
C22	0.046(4)	0.034(4)	0.042(4)	0.009(4)	-0.002(4)	-0.004(4)
C23	0.o34(4)	0.044(4)	0.052(5)	0.015(3)	0.000(4)	-0.008(4)
C41	0.053(5)	0.051(5)	0.023(4)	-0.005(4)	0.008(4)	0.003(4)
C42	0.054(5)	0.031(4)	0.044(4)	-0.012(4)	0.013(4)	-0.009(4)
C43	0.042(4)	0.053(5)	0.047(5)	-0.010(4)	0.019(4)	0.000(4)

Tab. 8: Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $Fe_3(CO)_6(SPh)_6 \cdot 2\ (CH_3)_2CO$. Abstände in pm. Standardabweichungen in Klammern.

Komplex 1		Komplex 2	
Fe1 - Fe2	317,0(1)	Fe3 - Fe4	319,5(4)
Fe1 - S1	251,3(1)	Fe3 - S4	248,5(1)
Fe1 - S2	247,3(1)	Fe3 - S5	251,6(1)
Fe1 - S3	251,9(1)	Fe3 - S6	251,9(1)
Fe2 - S1	234,6(1)	Fe4 - S4	235,4(1)
Fe2 - S2	234,8(1)	Fe4 - S5	233,5(1)
Fe2 - S3	234,8(1)	Fe4 - S6	233,9(1)
Fe2 - C21	181,1(1)	Fe4 - C41	181,6(2)
Fe2 - C22	179,6(1)	Fe4 - C42	179,7(2)
Fe2 - C23	179,3(4)	Fe4 - C43	180,0(4)
C21 - O21	113,5(2)	C41 - O41	113,4(3)
C22 - O22	113,8(2)	C42 - O42	112,9(3)
C23 - O23	113,5(4)	C43 - O43	113,6(4)
S1 - C101	177,2(4)	S4 - C401	179,2(6)
S2 - C201	179,7(6)	S5 - C501	178,2(6)
S3 - C301	178,3(8)	S6 - C601	178,0(9)
Winkel in Grad			
S1 - Fe1 - S2	79,28(2)	S4 - Fe3 - S5	78,27(4)
S1 - Fe1 - S3	77,05(3)	S4 - Fe3 - S6	78,58(4)
S2 - Fe1 - S3	79,88(3)	S5 - Fe3 - S6	77,12(4)
S1 - Fe2 - S2	85,33(3)	S4 - Fe4 - S5	84,63(3)
S1 - Fe2 - S3	83,79(3)	S4 - Fe4 - S6	84.95(3)
S2 - Fe2 - S3	86,06(4)	S5 - Fe4 - S6	84,39(4)

Tab. 8: Fortsetzung

Winkel in Grad

Komplex 1		Komplex 2	
C21 - Fe2 - C22	94,27(6)	C41 - Fe4 - C42	94,12(7)
C21 - Fe2 - C23	94,80(13)	C41 - Fe4 - C43	95,32(11)
C22 - Fe2 - C23	96,13(13)	C42 - Fe4 - C43	95.89(11)
Fe1 - S1 - Fe2	81,63(2)	Fe3 - S4 - Fe4	82,61(2)
Fe1 - S2 - Fe2	82,18(3)	Fe3 - S5 - Fe4	82,30(4)
Fe1 - S3 - Fe2	81,18(4)	Fe3 - S6 - Fe4	82,16(4)
Fe2 - C21 - O21	179,9(1)	Fe4 - C41 - O41	178,6(2)
Fe2 - C22 - O22	178,7(1)	Fe4 - C42 - O42	178,8(2)
Fe2 - C23 - O23	177,3(3)	Fe4 - C43 - O43	177,7(3)

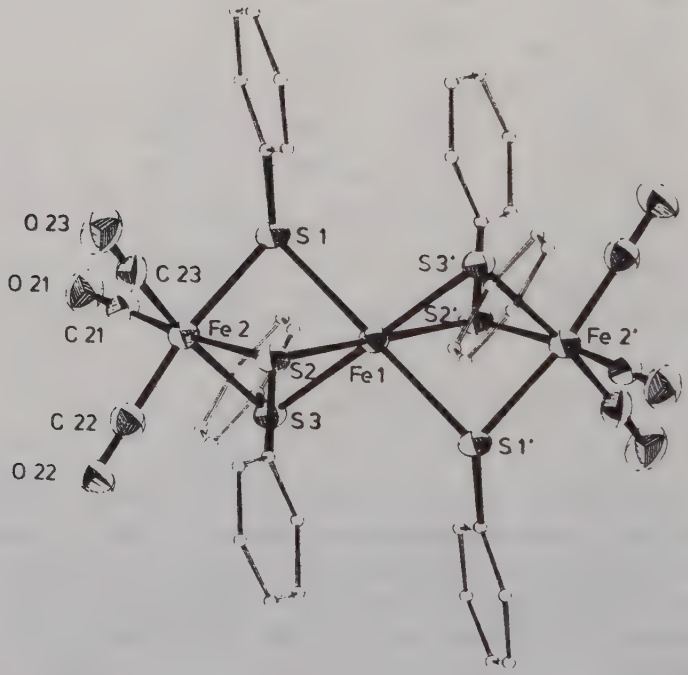
2.4.5.3. Diskussion der Struktur

Die Elementarzelle von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3 \cdot 2\ (CH_3)_2CO$ enthält zwei symmetrieunabhängige Komplexe , die mit ihren zentralen Fe-Atomen die Symmetriezentren in 0,0,0 und 1/2,1/2,1/2 besetzen. Demnach sind die Dreikernkomplexe zentrosymmetrisch gebaut und die drei Eisenatome streng linear angeordnet.

Die Verknüpfung der Fe-Atome erfolgt über je drei asymmetrische Thiolatbrücken. Jedes der beiden endständigen Metallatome bindet außerdem noch drei Carbonyl-Liganden, so daß sich jeweils eine annähernd oktaedrische Koordination ergibt. Die lokale Symmetrie an den äußeren Fe-Atomen ist C_{3v}, am zentralen Fe-Atom D_{3d}. Insgesamt erfüllen die Komplexe recht gut die Symmetrie D_{3d}. Die beiden symmetrieunabhängigen Komplexe weisen innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Geometrie

auf. In Abb. 17 a ist einer der beiden Komplexe dargestellt, Abb. 17 b zeigt denselben Komplex in Richtung der Molekülachse.

Abb. 17 a: Struktur des Komplexes $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$



In Übereinstimmung mit den paramagnetischen Eigenschaften der Verbindung, die keine Metall-Metall-Bindung erwarten lassen, werden in der Struktur lange Fe-Fe-Abstände von 317 bzw. 319,5 pm gefunden. Demgegenüber sind die Abstände in Komplexen mit Metall-Metall-Bindung wie z.B. im diamagnetischen $Fe_2(CO)_9$ (Fe-Fe = 249 pm) [76] oder in $[(C_2H_5)Fe(CO)_3]_2$ (Fe-Fe = 245 pm) [77] deutlich kürzer.

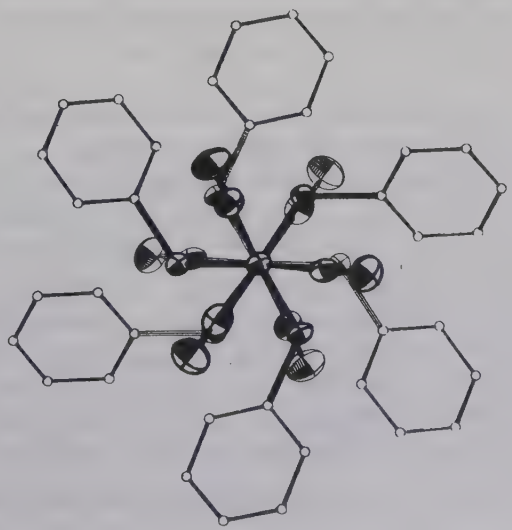
Die Fe-S-Abstände zu den beiden endständigen Fe-Ionen betragen im Mittel 234,4 pm und entsprechen gut den Erfahrungswerten in anderen Thiolato-eisenkomplexen [78-80]. Wegen der Stärke der Carbonyl-Liganden sollte hier eine low-spin-Konfiguration der freien Elektronen vorliegen. Die Abstände zum zentralen Fe-Ion sind demgegenüber deutlich verlängert (250,4 pm). Offensichtlich wirkt sich hier ein high-spin-Charakter dieser Fe-Ionen aus, der eine Bindung unter Beteiligung der 4d- anstelle der 3d-Orbitale bedingt. Dieser Aspekt wird im Rahmen der magnetischen Eigenschaften der Verbindung (vgl. Kap. 2.4.7.) ausführlich diskutiert.

Die Fe-C=O-Bindung ist durch die Abstände M-C = 180 pm und C-O = 113,5 pm, sowie einen Bindungswinkel von 178,6° charakterisiert. Diese Werte liegen im erwarteten Bereich.

Die S-Phenyl-Bindung liegt in der durch die drei Brücken-S-Atome gebildeten Ebene. Die Phenylringe sind leicht gegenüber dieser Ebene gekippt. Die S-C-Bindungen entsprechen mit einer Länge von 178 pm der Erwartung.

Abb. 17 b:

Darstellung von $Fe_3(CO)_6(SPh)_6$ entlang der Molekülachse.



2.4.6. Diskussion des Schwingungsspektrums von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$

Im Bereich von 4000 bis 650 cm^{-1} findet man die Schwingungsbanden des Thiolatliganden [73]. Die Verschiebung der Bandenlagen gegenüber dem freien Liganden kann vernachlässigt werden (vgl. Kap. 2.9.1.).

Die lokale Symmetrie in den endständigen Komplexteilen $[(SPh)_3Fe(CO)_3]$ ist C_{3v}. Demnach ist für die Valenzschwingungsfrequenz der CO-Gruppe eine Aufspaltung in zwei Banden der Rassen A_1 und E zu erwarten. Tatsächlich findet man im IR-Spektrum zwei Schwingungen bei 2020 (E) und 2070 (A_1) cm^{-1}, wobei die Schwingung der Rasse E noch leicht aufgespalten ist, mit Maxima bei 2015 und 2025 cm^{-1}. Die Lage der CO-Schwingungsfrequenzen ist damit gegenüber dem unsubstituierten Eisenpentacarbonyl nach höherer Frequenz verschoben. Ähnlich hohe Frequenzwerte werden bei den beiden Komplexen $cis\text{-}Fe(CO)_4I_2$ und $cis\text{-}Fe(CO)_4(SiCl_3)_2$ [81] gefunden, in denen das Fe-Atom in der Oxidationsstufe +II vorliegt. Im Falle eines Fe(II)-Carbonylkomplexes wird die π-Rückbindung wegen der hohen Oxidationsstufe des Metalls einen nur geringen Einfluß haben, so daß eine hohe Lage der ν_{CO} auftreten wird (siehe Tab. 9) (Abb. 18).

Tab. 9: Lage der CO-Valenzschwingungsfrequenzen bei verschiedenen Fe-Carbonylkomplexen.

Komplex	ν_{CO} [cm^{-1}]	Lit.
$Fe(CO)_5$	2034 m, 2013 s	[82]
$cis\text{-}Fe(CO)_4I_2$	2128, 2083, 2060	[81]
$cis\text{-}Fe(CO)_4(SiCl_3)_2$	2125, 2078, 2071, 2061	[81]
$[Fe(CO)_2(SPh)_2]_3$	2077 m, 2039 s, 2018 s	[70]
$[Fe(CO)_3(SPh)]_2$	2075, 2034, 2005, 1985	[83]
$(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$	2070 m, 2025 s, 2015 s	diese Arbeit

HIEBER findet für den von ihm synthetisierten Komplex $Fe_3(CO)_6(SPh)_6$ Bandenlagen bei 2077, 2039 und 2018 cm^{-1} [81].

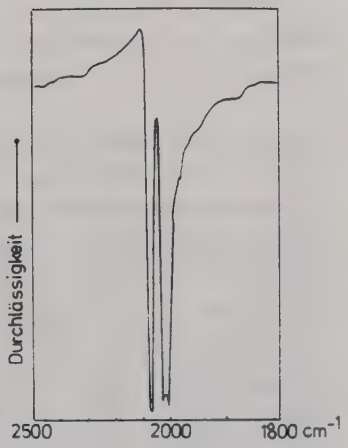


Abb. 18: IR-Spektrum von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ im Bereich der CO-Valenzschwingungsfrequenzen.

Im FIR-Bereich von 650 - 80 cm^{-1} treten entsprechend der lokalen Symmetrie zwei Fe-CO-Deformationsschwingungen bei 611 und 575 cm^{-1} auf. Zwei Fe-C-Valenzschwingungen findet man bei 442 und 424 cm^{-1}. Die beiden C-Fe-C-Deformationsschwingungen liegen bei 133 und 124 cm^{-1}.

Im Komplex liegen zwei unterschiedliche Fe-S-Abstände vor, wobei die Abstände der S-Brückenatome zu den endständigen Eisenatomen gegenüber den Bindungen zum mittleren Eisenatom verkürzt sind. Dementsprechend findet man unter Berücksichtigung der jeweiligen lokalen Symmetrien D_{3d} bzw. C_{3v} insgesamt vier Fe-S-Valenzschwingungen, wobei den zu den äußeren Fe-Atomen gehörenden Schwingungen die Frequenzen 497 und 402 cm^{-1}, und denjenigen der inneren Fe-Atome die Frequenzen 482 und 388 cm^{-1} zuzuordnen sind.

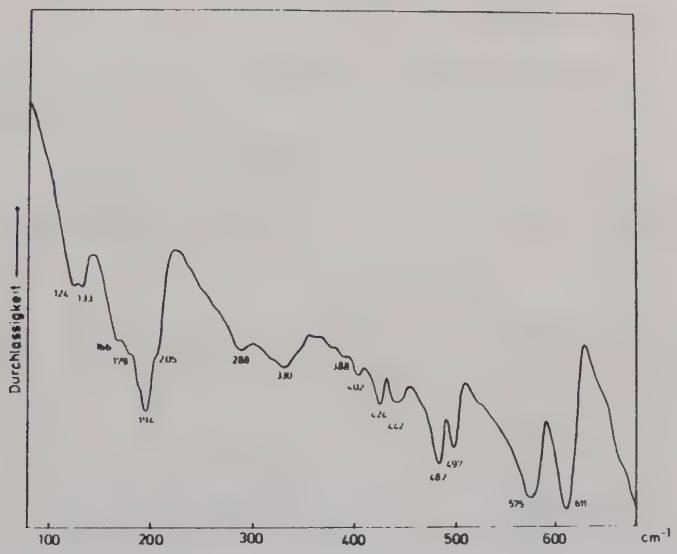
Die zu erwartenden vier Fe-S-Deformationsschwingungen liegen im Bereich der starken Absorption um 194 cm^{-1} mit Schultern bei 205, 187 und 179 cm^{-1}. Eine exakte Zuordnung ist hier nicht möglich. Die übrigen auftretenden Banden können entsprechend den polymeren Fe-Thiolaten interpretiert werden [73] (vgl. Kap. 2.9.2.). Das FIR-Spektrum ist in Abb. 18 abgebildet, die Zuordnung der Banden in Tab. 10 zusammengestellt.

Tab. 10: Zuordnung der Banden im FIR-Spektrum von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$

Frequenz [cm^{-1}]	Zuordnung
611 s 575 s	δ_{Fe-CO} (C_{3v})
497 m 402 w	ν_{Fe-S} (C_{3v})
482 m 388 sh	ν_{Fe-S} (D_{3d})
442 m 424 m	ν_{Fe-C} (C_{3v})
330 w	
288 w	δ_{S-Ph}
205 sh 194 s 187 sh 179 sh	δ_{Fe-S} (C_{3v} und D_{3d})
166 sh	δ_{S-Ph}
133 m 124 m	δ_{C-Fe-C}

s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter
ν = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung

Abb. 19: FIR-Spektrum von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ im Bereich von 650 - 80 cm^{-1}.



2.4.7. Diskussion der magnetischen Eigenschaften

Die magnetische Messung ergab für $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Abb. 20 zeigt die Temperaturabhängigkeit der für den Diamagnetismus der Ionen korrigierten molaren Suszeptibilität.

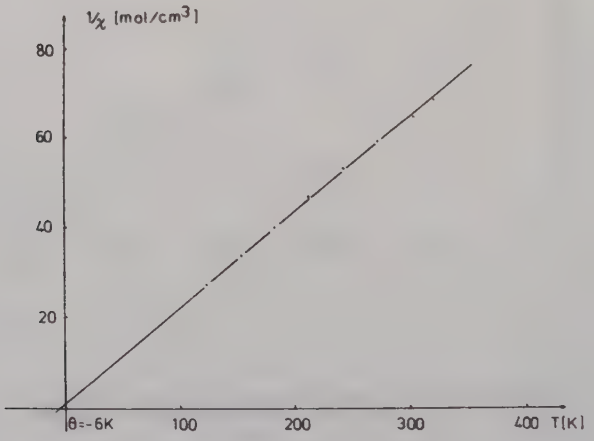
Die rechnerische Extrapolation der Meßwerte auf $1/\chi = 0$ führt auf eine CURIE-WEISS-Temperatur von $\Theta = -6$ K. Damit zeigt die Verbindung nahezu ideal paramagnetisches Verhalten, wie es durch das CURIE-Gesetz beschrieben wird. Das experimentelle magnetische Moment wurde nach Gleichung (16)

unter Berücksichtigung der paramagnetischen CURIE-Temperatur bestimmt.

$$\mu_{exp} = 2{,}83 \cdot \sqrt{\chi_{mol} \cdot (T - \Theta)} \cdot \mu_B \qquad (16)$$

Die erhaltenen magnetischen Momente liegen zwischen 6,02 B.M. (123 K) und 6,17 B.M. (323 K), Metall-Metall-Bindungen, wie beim $[(OC)_3Fe(SEt)]_2$ [83] liegen also nicht vor.

Abb. 20: $1/\chi = f(T)$ für $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$.



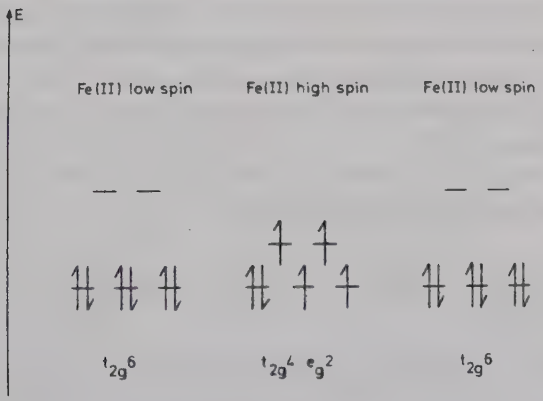
Die Ergebnisse der magnetischen Messung lassen sich interpretieren, wenn man im $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ zweiwertige Eisenionen annimmt. Die Fe-S-Abstände zum mittleren Fe-Ion sind mit 251 pm länger als die Fe-S-Abstände zu den äußeren Fe-Ionen. Mit dieser Geometrie ist die Annahme im Einklang, daß das zentrale, nur vom Schwefel koordinierte Fe-Ion high-spin Konfiguration besitzt, während den beiden äußeren Metallionen low-spin Konfiguration zukommt. Die Carbonylgruppen an den äußeren Fe-Ionen begünstigen als starke Liganden eine low-spin Konfiguration.

Die Elektronenkonfiguration der sechs freien Elektronen an den Fe-Atomen ist demnach für die äußeren als t_{2g}^{6}, für das zentrale Fe-Atom als $t_{2g}^{4}e_{g}^{2}$ anzunehmen (Abb. 21 a). Nach Gl. (18) wäre also für die Verbindung ein theoretisches magnetisches Moment von vier ungepaarten Elektronen mit 4.9 B.M. zu erwarten.

$$\mu_{eff\ s.o.} = \sqrt{4S(S+1)} \qquad (18)$$

$$S_{(t_{2g}^{4}e_{g}^{2})} = 2$$

Abb. 21 a: Wahrscheinliche Elektronenkonfiguration der freien Elektronen im $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$.



Die experimentell erhaltenen Werte liegen jedoch beträchtlich höher, so daß eine Spin-Bahn-Kopplung angenommen werden muß.

Der Beitrag eines Bahnmomentes zum magnetischen Moment über eine Spin-Bahn-Kopplung ist dann zu erwarten, wenn

a) symmetrisch äquivalente t_{2g}-Orbitale energetisch gleich sind und
b) diese Orbitale ungleich besetzt sind.

Für Fe(II) in high-spin Konfiguration mit der Elektronenkonfiguration $t_{2g}^4 e_g^2$ sollte ein Bahnmoment zum magnetischen Moment beitragen [84-86].

Der Kristallfeldgrundterm für Eisen in der Oxidationsstufe +II im schwachen Oktaederfeld ist ein $^5T_{2g}$-Term als Folge der Ligandenfeldaufspaltung des ^5D-Grundterms des freien Ions beim Übergang in ein oktaedrisches Ligandenfeld. Die Spin-Bahn-Kopplung spaltet einen solchen Term grundsätzlich geringfügig auf, was die Entartung aufhebt. Die Bahnmomente werden dadurch teilweise unterdrückt, sie sind also nie voll ausgebildet. Da die Größenordnung der Aufspaltung um kT liegt, werden die Elektronen über eine Boltzmann-Verteilung auf die einzelnen Spaltterme verteilt. Damit wird das Bahnmoment temperaturabhängig. Die entscheidende Größe ist das Verhältnis des Spin-Bahn-Kopplungsparameters λ zu kT.

Für gilt (Gl. 21 a und b):

$$\lambda = + \frac{1}{2 \cdot S} \zeta_{d^r} \quad \text{für} \quad r < 4 \quad \text{und} \qquad (21\ a)$$

$$\lambda = - \frac{1}{2 \cdot S} \zeta_{d^r} \quad \text{für} \quad r > 5 \qquad (21\ b)$$

ζ_{d^r} Spin-Bahn-Kopplungskonstante
d^r d-Elektronenkonfiguration
r Zahl der Elektronen

Die Spin-Bahn Kopplungskonstante für Fe^{2+} beträgt [86,87]:

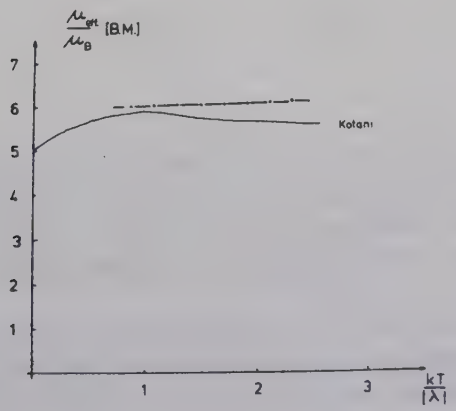
$$\zeta_{3d^6} = 400\ cm^{-1}$$

Somit ergibt sich nach Gl.(21 b) mit S = 2 Gleichung (22):

$$\lambda = -\frac{400\ cm^{-1}}{2 \cdot 2} = -\ 100\ cm^{-1} \qquad (22)$$

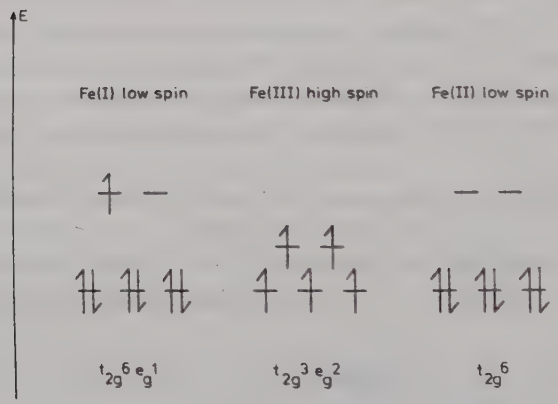
KOTANI [88] hat für oktaedrische Kristallfelder für verschiedene Konfigurationen $t_{2g}^{\ n}$ die theoretischen magnetischen Momente als Funktion von kT berechnet. Die entsprechenden graphischen Darstellungen sind als KOTANI-Diagramme bekannt. In Abb. 22 sind die nach KOTANI ermittelten theoretischen magnetischen Momente den experimentell erhaltenen gegenübergestellt. Nach KOTANI ergeben sich Voraussagen bis zu 5,8 B.M. Die experimentell ermittelten Werte liegen mit 6,02 - 6,17 B.M. etwas höher als die theoretischen Voraussagen. Möglicherweise entspricht die hier streng angewendete VB-Betrachtungsweise wegen der nicht ideal oktaedrischen Koordination der Fe-Ionen nicht ganz den im Komplex vorliegenden Verhältnissen.

Abb. 22: Temperaturverlauf des magnetischen Momentes von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$. Den experimentell ermittelten Werten sind die theoretisch zu erwartenden Werte nach KOTANI gegenübergestellt.



Denkbar, wenn auch weniger wahrscheinlich ist ein Modell, bei dem das zentrale Fe-Ion dreiwertig und in high-spin Konfiguration vorliegt. Den beiden äußeren Metallatomen kommt dann die Oxidationsstufe +1,5 zu, die formal dadurch beschrieben werden kann, daß dem einen die Oxidationsstufe +2, dem anderen die Oxidationsstufe +1 zuzuweisen ist. Beide äußeren Fe-Atome besitzen low-spin Konfiguration (Abb. 21 b).

Abb. 21 b: Konfiguration der Elektronen im $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ unter der Annahme einer Fe(III)-high-spin Konfiguration am zentralen Fe-Atom



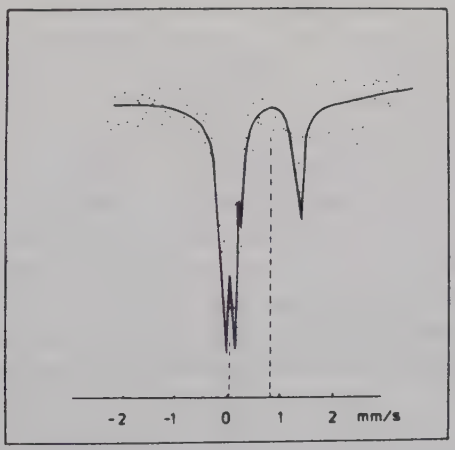
Unter diesen Voraussetzungen wäre Paramagnetismus von sechs ungepaarten Elektronen entsprechend einem $\mu_{eff\ s.o.}$ von 6,92 B.M. zu erwarten. Spin-Bahn-Kopplung sollte bei den vorliegenden Elektronenkonfigurationen nicht auftreten.

Der berechnete Wert ist deutlich größer als das experimentell gefundene magnetische Moment, so daß die zugrundeliegende Annahme weniger wahrscheinlich ist.

2.4.8. Mößbauerspektrum von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$

Im Einklang mit dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$, die zeigt, daß zwei unterschiedlich koordinierte Fe-Atome vorliegen, werden beim Mößbauer-Spektrum, das bei Raumtemperatur registriert wurde , auch zwei Dubletts gefunden (siehe Abb. 23).

Abb. 23: Mößbauer-Spektrum von $Fe_3(CO)_6(SPh)_6$ bei 287 K



Die beiden Dubletts treten im Intensitätsverhältnis 2:1 auf, wobei das intensivere Signal den beiden symmetrieäquivalenten, endständigen Fe-Atomen zugeordnet werden muß. Entsprechend der nur kleinen chemischen Verschiebung von δ = 0.07 mm/s muß eine Fe(II)-low-spin Konfiguration vorliegen. Die chemische Verschiebung des zweiten Dubletts spricht mit δ = 0.87 mm/s für eine Fe(II)-high-spin-Konfiguration am zentralen Fe-Atom. Somit wird die Interpretation der magnetischen Eigenschaften (siehe Kap. 2.4.7.) bestätigt und es

kann als gesichert gelten, daß alle Fe-Atome im Komplex in der Oxidationsstufe +II vorliegen.

Wie eine Betrachtung der Bindungswinkel S-Fe-S am mittleren Fe-Atom beweist, wird die oktaedrische Koordination in Richtung der dreizähligen Molekülachse gestreckt. Im Mößbauer-Spektrum resultiert daher eine größere Quadrupolaufspaltung von ΔE_q = 1,16 mm/s. Die nur schwache Aufspaltung des Signals der äußeren Fe-Atome von ΔE_q = 0,16 mm/s ist in Übereinstimmung mit der geringeren Abweichung von der idealen Oktaederkonfiguration in diesem Fall.

2.5. Tris-thiophenolato-ruthenium(III), $[Ru(SPh)_3]_\infty$

2.5.1. Darstellung und Eigenschaften

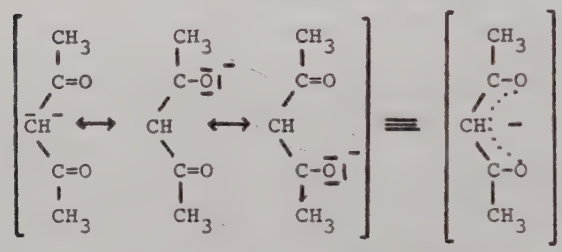
Die Darstellung des polymeren Rutheniumthiophenolats nach Gl. (6) durch Reaktion von Rutheniumcarbonyl und Diphenyldisulfid war nicht möglich, da $Ru(CO)_5$ nicht zur Verfügung stand. Rutheniumpentacarbonyl ist seit 1967 durch CALDERAZZO [89] bekannt. Beschrieben ist die Darstellung durch Reduktion von Ruthenium(III)-acetylacetonat im Autoklaven mit H_2 in Gegenwart von Kohlenmonoxid und Methanol als Lösungsmittel. Der dreikernige Carbonylkomplex $Ru_3(CO)_{12}$ wird prinzipiell nach der gleichen Reaktion gewonnen, als Lösungsmittel findet hier jedoch n-Heptan Verwendung. Beim Versuch $Ru(CO)_5$ auf die oben beschriebene Weise darzustellen,konnte jedoch ausschließlich $Ru_3(CO)_{12}$ erhalten werden. IR-spektroskopisch wurden lediglich die drei CO-Valenzbanden des dreikernigen Carbonyls bei 2060, 2030 und 2010 cm^{-1} gefunden, die CO-Valenzschwingungen des Pentacarbonyls bei 2035 und 1999 cm^{-1} traten nicht auf. Es mußte daher nach einem neuen, von den bisherigen Methoden zu Darstellung der Thiolate abweichendem Weg zur Synthese des Rutheniumthiophenolats gesucht werden.

Übergangsmetallacetylacetonate bilden sich bei der Behandlung von Acetylaceton mit einer Base in Gegenwart von Metallverbindungen. Durch die Base wird am Methylen-C-Atom eines der beiden Protonen abgespalten. Es bildet sich ein Carbanion (Gl.23).

$$H_3C\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3 + B \rightarrow BH^+ + H_3C\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}\bar{C}H\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3^- \qquad (23)$$

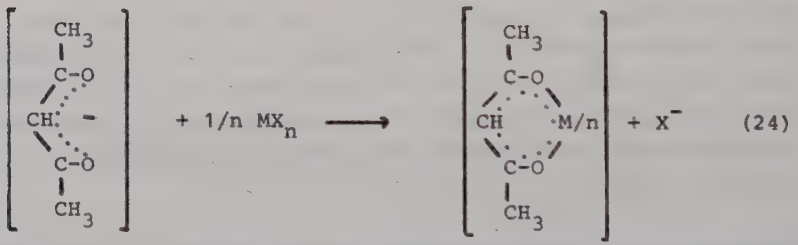
Dies beruht auf der acidifizierenden Wirkung der beiden Carbonylgruppen. Durch den -I-Effekt der Carbonylgruppen werden Protonen in α-Stellung dazu gelockert. Da beide Carbonyl-

gruppen auf die Methylengruppe einwirken, wird die Protonenabspaltung besonders erleichtert. Das Carbanion stabilisiert sich durch Konjugation (Gl. 23 a):



(23 a)

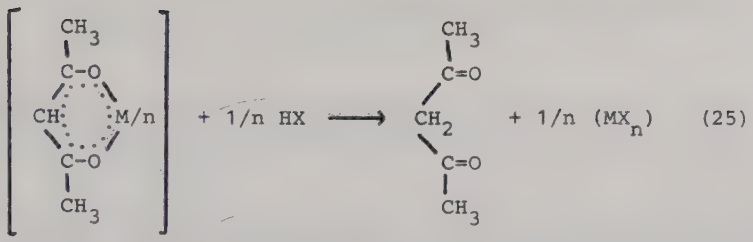
Es greift als Nucleophil am Metall an und kann entsprechende schwächere Substituenten verdrängen. Das Acetylacetonat wirkt dabei als zweizähniger Ligand. Die Stabilität der Metallacetylacetonate beruht darauf, daß unter Einbeziehung des Metalls ein resonanzstabilisierter Sechsring gebildet wird (Gl. 24).



(24)

Die Spaltung von Übergangsmetallacetylacetonaten kann in saurem Medium geschehen. Durch Protonierung der Methylengruppe wird die Konjugation des Sechsrings aufgehoben. Das System destabilisiert sich, das Acetylaceton kann dann durch andere Substituenten verdrängt werden (Gl. 25).

Setzt man $Ru(acac)_3$ mit Thiophenol unter geeigneten Bedingungen um, so sollte die Acidität des Thiophenols ausreichend sein, um eine Reaktion gemäß Gl. (25) zu ermöglichen.



(25)

$Ru(acac)_3$ kann durch Reaktion von wasserhaltigem $RuCl_3$ mit Acetylaceton in wässriger Kaliumcarbonatlösung leicht erhalten werden.

Bringt man sorgfältig getrocknetes Rutheniumacetylacetonat mit überschüssigem Thiophenol in siedendem Xylol zur Reaktion, so erhält man nach mehreren Stunden eine dunkelgrüne Substanz, die sich nach Elementaranalyse und IR-Spektrum als Tris-thiophenolato-Ruthenium(III) identifizieren läßt. Die Reaktionsfolge zur Darstellung von $[Ru(SPh)_3]_\infty$ läßt sich wie folgt (Gl. 26 und 27) beschreiben:

$$2\ RuCl_3xH_2O + 6\ Hacac + 3\ K_2CO_3 \longrightarrow 2\ Ru(acac)_3 + 6\ KCl + 3\ H_2O + 3\ CO_2 \qquad (26)$$

$$Ru(acac)_3 + 3\ HSPh \longrightarrow [Ru(SPh)_3] + 3\ Hacac \qquad (27)$$

Die Verbindung fällt als mikrokristallines Pulver an. Die Unlöslichkeit der Verbindung sowie die große Stabilität beweisen analog zu den Thiolaten der VI. Nebengruppe einen polymeren Charakter des Rutheniumthiolats. Die Vollständigkeit der Substitution wird durch das Fehlen von CO-Valenzbanden des Acetylacetonats im Bereich von 1600 - 1400 cm^{-1} dokumentiert.

2.5.2 Stabilität von $[Ru(SPh)_3]_\infty$

$[Ru(SPh)_3]_\infty$ ist chemisch sehr beständig. Selbst von heißen konzentrierten Säuren wird die Verbindung nur langsam zersetzt.

Beim Erhitzen ist $[Ru(SPh)_3]_\infty$ bis 205° C stabil. Danach erfolgt Zersetzung unter Abspaltung von PhSSPh.

2.5.3. Magnetische Eigenschaften

Für Ru(III)-Komplexe ist aufgrund der d^5-Konfiguration bei oktaedrischer Koordination Paramagnetismus für mindestens ein Elektron zu erwarten. Dies entspricht einem spin-only-Wert von 1,73 B.M.

Tatsächlich findet man für $[Ru(SPh)_3]_\infty$ ein bedeutend schwächeres magnetisches Moment. Die nach der Methode von GOUY bestimmten Werte betragen bei 153 K 0,45 B.M., bei 393 K 0,58 B.M. Der Wert bei Raumtemperatur wurde zu 0.58 B.M. gefunden. Das magnetische Moment kann damit als nahezu temperaturunabhängig betrachtet werden. Die magnetische Suszeptibilität der Verbindung ist im oben angegebenen Temperaturbereich positiv und ebenfalls nahezu temperaturunabhängig. Eine Feldstärkeabhängigkeit konnte nicht festgestellt werden. Die Kopplung der freien Elektronen am Ruthenium ist damit noch ausgeprägter als bei den entsprechenden Verbindungen $[Mo(SPh)_3]_\infty$ und $[W(SPh)_3]_\infty$. Zur Diskussion der Ergebnisse sei auf Kap. 2.9. verwiesen.

2.6. Hexa-(μ^2-thiophenolato)-hexa-(carbonylato)-tri-Ruthenium(II), $(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$

2.6.1. Darstellung und Eigenschaften

Thiolato-carbonylkomplexe des Rutheniums sind seit 1967 bekannt. WILLIAMS et al. [90] erhielten durch Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Thiolen Verbindungen des Typs $[Ru(CO)_3(SR)]_2$ und $[Ru(CO)_2(SR)_2]_n$ mit Thiolatbrücken. Für die Komplexe $[Ru(CO)_2(SR)_2]_n$ postulierten sie eine polymere Struktur. WILKINSON [91] synthetisierte auf einem anderen Weg einen dreikernigen Komplex $Ru_3(CO)_6(SPh)_6$. Er leitete durch eine ethanolische Lösung von $RuCl_3 \cdot H_2O$ Kohlenmonoxid und setzte die entstandene Lösung mit Mercaptanen um.

Bei der Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit PhSSPh unter Bestrahlung analog der Darstellung des $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ wird ein hellbraunes Produkt erhalten, dessen Lage der CO-Valenzschwingungsfrequenzen bei 2105, 2040 und 1985 cm^{-1} mit den Valenzschwingungsfrequenzen der Carbonylgruppen der von WILLIAMS synthetisierten Verbindung $[Ru(CO)_2(SPh)_2]_n$ übereinstimmt. Die Elementaranalyse des Photolyseprodukts weist ebenfalls auf eine Zusammensetzung $[Ru(CO)_2(SPh)_2]$ hin. Die photolytische Umsetzung des dreikernigen Rutheniumcarbonyls mit PhSSPh führt also nicht zu einer dem linearen dreikernigen $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ entsprechenden Rutheniumverbindung, sondern zu einem polymeren Komplex. Bei diesem wird eine Struktur angenommen [90], in der die Metallatome über Thiolatbrücken zu gewinkelten Ketten verknüpft sind und die beiden CO-Gruppen am Metall cis-Stellung zueinander einnehmen.

Der lineare Dreikernkomplex $(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$ wird erhalten, wenn man $Ru_3(CO)_{12}$ nach Gl. (28) mit PhSSPh in siedendem Toluol umsetzt:

$$Ru_3(CO)_{12} + 3\ PhSSPh \longrightarrow (OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3 + 6\ CO \qquad (28)$$

Der diamagnetische Komplex besitzt eine tief dunkelgrüne Farbe. Er ist löslich in $CHCl_3$, mäßig löslich in Toluol, schlecht löslich in Aceton oder Alkohol.

Zu dem von WILKINSON publizierten hellbraunen Komplex mit derselben Summenformel $Ru_3(CO)_6(SPh)_6$, bei dem eine vom $Ru_3(CO)_{12}$ abgeleitete Struktur angenommen wird, liegt eine Isomerie vor. Vermutlich liegen hier analoge Verhältnisse vor wie bei den Komplexen $Fe_3(CO)_6(SPh)_6$, bei denen eine cyclische Struktur und eine Kettenstruktur auftritt (siehe Kap. 2.4.).

Bei höherer Temperatur setzt sich $(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$ mit PhSSPh im Überschuß zum polymeren $[Ru(SPh)_3]_\infty$ um. Für das neu erhaltene $Ru_3(CO)_6(SPh)_6$ kann somit eine ähnliche Struktur wie für $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ mit einer linearen Anordnung der drei Ru-Atome, verbrückenden Thiolatliganden und endständigen Carbonylgruppen angenommen werden (vgl. Abb. 17 a).

Die Verbindung wird weniger leicht oxidiert als der entsprechende Eisenkomplex. Sie ist an der Luft ohne Zersetzung haltbar.

2.6.2. Diskussion der magnetischen Eigenschaften

Bei der Messung der magnetischen Eigenschaften nach der GOUY-Methode findet man für $(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$ einen negativen, temperaturunabhängigen Suszeptibilitätswert von $\chi_{mol} = -4{,}57 \cdot 10^{-4}$ cm^3/mol. Dieser Wert entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit der Summe der diamagnetischen Anteile der einzelnen Ionen bzw. Atome. Die Verbindung ist damit diamagnetisch.

Mit diesem Ergebnis ist die Annahme im Einklang, daß die Ru-Ionen die Oxidationsstufe +II mit einer low-spin Konfiguration aufweisen. Eine Metall-Metall-Wechselwirkung ist in diesem Fall nicht zu erwarten, da die Ru-Ionen im Komplex Edelgaskonfiguration erreichen.

Durch die vollständige Besetzung der t_{2g}-Orbitale am Ruthenium im d^6 low-spin Fall wird außerdem das Maximum der Ligandenfeldstabilisierungsenergie erreicht. Die unerwartet hohe Stabilität des Komplexes kann somit verstanden werden.

Von der WILKINSON'schen Verbindung $Ru_3(CO)_6(SPh)_6$ sind keine magnetischen Daten publiziert. Ein Vergleich kann daher nicht vorgenommen werden.

2.6.3. Diskussion des Schwingungsspektrums von $(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$

Die Lagen der Schwingungsbanden des Thiolatliganden sind, in Übereinstimmung mit der Erfahrung bei anderen Verbindungen, gegenüber denen des freien Liganden nur geringfügig verschoben.

Gemäß der lokalen Symmetrie C_{3v} an den endständigen Ru-Ionen findet man zwei CO-Valenzfrequenzen der Rassen A_1 und E bei 2042 (A_1) und 1990 (E) cm^{-1}. Die Bandenlagen sind gegenüber den unsubstituierten Rutheniumcarbonylen nahezu lagekonstant, ein Verhalten, das auch bei anderen zweiwertigen Rutheniumcarbonylkomplexen, wie beim $[Ru(CO)_2I_2]_n$ [90], beobachtet wurde (siehe Tab. 11).

Tab. 11: Lage der CO-Valenzschwingungsfrequenzen bei verschiedenen Ru-Carbonylkomplexen.

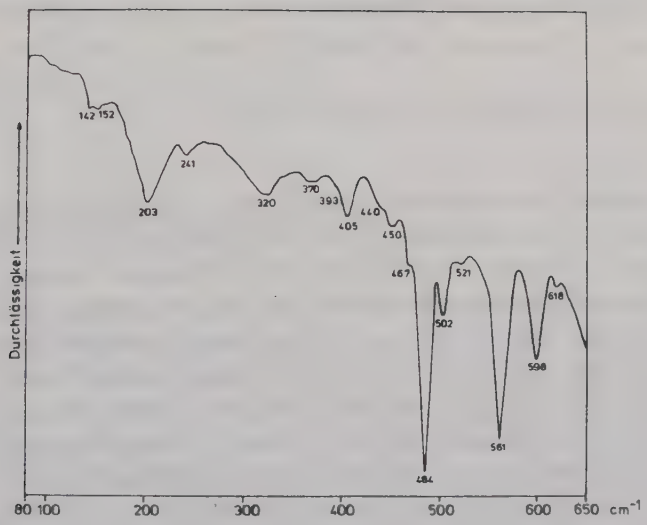
Komplex	ν_{CO} [cm^{-1}]	Lit.
$Ru(CO)_5$	2035, 1999	[89]
$Ru_3(CO)_{12}$	2060, 2030, 2010	[89]
$Ru(CO)_4I_2$	2180, 2138, 2111, 2078	[90]
$[Ru(CO)_2I_2]_n$	2053, 1995	[90]
$[Ru(CO)_3(SPh)]_2$	2105, 2080, 2060, 2018	[90]
$[Ru(CO)_2(SPh)_2]_n$	2105, 2042, 1985, 1945 (sh)	[90]
$Ru_3(CO)_6(SPh)_6$	2028, 1980	[91]
$(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$	2042, 1990	diese Arbeit

Im FIR-Bereich kann das Spektrum analog zur entsprechenden Eisenverbindung (vgl. Kap. 2.4.6.) interpretiert werden (Tab. 12). Die Banden bei 502 und 405 cm^{-1}, sowie 484 und 393 cm^{-1} sind aufgrund der lokalen Symmetrien D_{3d} und C_{3v} an den Metallatomen den zu erwartenden vier Ru-S-Valenzschwingungen zuzuordnen. Die vier Deformationsschwingungen liegen im Bereich der breiten Bande bei 203 cm^{-1}. Eine genauere Zuordnung ist ohne Kristallstrukturbestimmung nicht möglich.

Die beiden Ru-CO-Deformationsschwingungen finden sich bei 598 und 561 cm^{-1}. Den Ru-C-Valenzschwingungen entsprechen die Absorptionen bei 467 und 450 cm^{-1}. Die übrigen Ru-C_3-Deformationsschwingungen liegen bei 152 und 142 cm^{-1}.

Die übrigen Absorptionen können als Gerüstschwingungen des Liganden interpretiert werden [73]. Das Spektrum ist in Abb. 24 abgebildet.

Abb. 24: FIR-Spektrum von $(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$.



Tab. 12: Zuordnung der Banden im FIR-Spektrum von $(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$.

Frequenz [cm^{-1}]	Zuordnung
598 s	
561 s	δ_{Ru-CO}
502 m	
405 m	
484 s	ν_{Ru-S}
393 m(sh)	
467 m(sh)	
450 m	ν_{Ru-C}
320 m	δ_{S-Ph}
241 w	δ_{S-Ph}
203 m	δ_{Ru-S}
152 w	
142 w	δ_{C-Ru-C}

2.7. Strukturmodell für die Verbindungen $[Mo(SPh)_3]_\infty$, $[W(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$

2.7.1. Versuche zur Kristallzüchtung

Wie bereits beschrieben, fallen die Verbindungen $[Mo(SPh)_3]_\infty$, $[W(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$ bei der Darstellung als mehr oder weniger schlecht kristallisierte, unlösliche Pulver an. Zählrohr-Röntgenbeugungsaufnahmen der Substanzen zeigen jedoch, obwohl teilweise nur wenige breite Reflexe resultierten, durch die charakteristische Intensitätsabfolge der Reflexe die Isotypie der Mo-, W- und Ru-Komplexe. Das polymere Molybdänthiophenolat erwies sich gegenüber der W- und Ru-Verbindung als am besten kristallisiert. Es wurde daher versucht von dieser Verbindung Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu züchten.

Wegen der Unlöslichkeit der Polymeren scheidet Umkristallisieren aus. Einkristalle müssen somit direkt bei der Reaktion gebildet werden. Es ist daher nötig Reaktionsbedingungen zu wählen, die Kristallwachstum begünstigen. Folgende Versuche zur Einkristallzüchtung wurden durchgeführt:

a) Darstellung durch Diffusion. Beide in Lösung befindlichen Reaktionspartner sind durch ein Diaphragma getrennt. Durch Diffusion der Edukte zueinander wird eine langsame Reaktion in hoher Verdünnung ermöglicht.
b) Darstellung in der Gasphase im offenen oder im geschlossenen System.
c) Darstellung in Lösung im geschlossenen System (Ampulle).

Bei allen diesen Reaktionen sind Temperaturen von mindestens 70° C notwendig, da sonst keine Reaktion stattfindet.

Die Darstellung des Polymeren gelang in allen Fällen. In keinem Fall jedoch konnte ein gut kristallisiertes Produkt oder gar Einkristalle erhalten werden. Es wurde daher versucht,auf Grundlage der Pulverröntgenbeugungsdiagramme ein Strukturmodell zu entwerfen.

2.7.2. Analogie zur $MoBr_3$-Struktur

Beim Vergleich der Zählrohraufnahmen von $[Mo(SPh)_3]_\infty$ und $MoBr_3$ fiel die Ähnlichkeit der Intensitätsabfolge der Reflexe auf. Während der erste Reflex bei beiden Substanzen die höchste Intensität besitzt, beobachtet man für die nachfolgenden Reflexe sehr viel schwächere Intensitäten, wobei das Intensitätsverhältnis der Reflexe bei beiden Substanzen nahezu übereinstimmt. Dies deutet auf Analogien in den Strukturen der beiden Verbindungen hin. Als Grundlage für ein Strukturmodell des polymeren Molybdänthiolats wurde daher die $MoBr_3$-Struktur gewählt.

2.7.3. Die $MoBr_3$-Struktur

Für das $MoBr_3$ wurde früher eine einfache hexagonale Struktur angegeben, die erstmals am Beispiel der Verbindung TiI_3 [48] gefunden wurde: In einer hexagonal dichtesten Kugelpakkung der Anionen sind die Kationen, die ein Drittel der Oktaederlücken besetzen, so angeordnet, daß parallel zur c-Achse Säulen flächenverknüpfter $MX_{6/2}$-Oktaeder gebildet werden. Für die $RuBr_3$-Struktur wurde später von BRODERSEN [53] nachgewiesen, daß innerhalb der eindimensionalen Oktaederkette die Ru-Atome nicht wie angenommen äquidistant angeordnet sind, sondern unter Paarbildung abwechselnd kleinere oder größere Abstände

zueinander aufweisen. Bei der Verbindung $MoBr_3$ gelang es BABEL [55] auf der Grundlage des $RuBr_3$-Modells die zu erwartende Mo-Mo-Paarbildung nachzuweisen.

Die in Tab. 13 angegebenen hexagonalen Gitterkonstanten entsprechen der ursprünglich angegebenen Pseudozelle. Als Raumgruppe war P 6_3/mcm angenommen worden. Die Punktlagenbesetzung und die Atomparameter für diese Pseudostruktur sind in Tab. 14 a dargestellt.

Bei orthohexagonaler Aufstellung der hexagonalen Pseudozelle ergeben sich die Gitterkonstanten (Gl. 29):

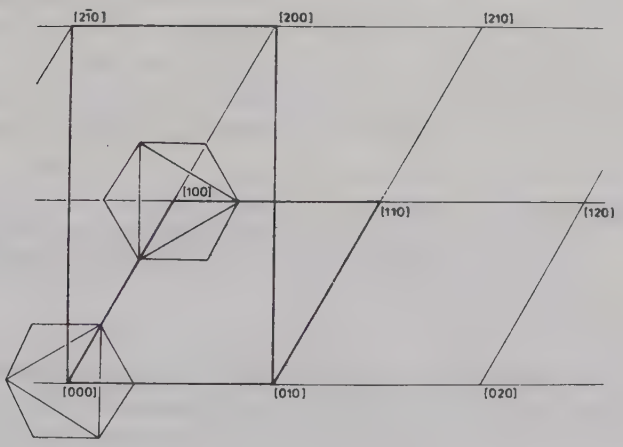
$$a = a_{hex},\ b = a_{hex}\cdot\sqrt{3},\ c = c_{hex}. \qquad (29)$$

Dem entsprechen bei der wahren orthorhombischen $MoBr_3$-Struktur die in Tab. 13 angegebenen Gitterkonstanten. Die Punktlagenbesetzung in der zentrosymmetrischen Aufstellung der Raumgruppe P nmm wurde von BABEL entsprechend der $RuBr_3$-Struktur [53] übernommen. Die Besetzung der Punktlagen ist aus Tab. 14 b zu entnehmen. Den Zusammenhang zwischen hexagonaler Pseudostruktur und der wahren orthorhombischen Struktur veranschaulicht Abb. 25.

Tab. 13: Gitterkonstanten der hexagonalen Pseudozelle und der orthohexagonalen Elementarzelle von $MoBr_3$. Abstände in pm.

$MoBr_3$	a	b	c	Z
hexagonal	659	659	606	2
orthorhombisch	659	1142	606	4

Abb. 25: Zusammenhang zwischen hexagonaler und orthohexagonaler Gitteraufstellung. Die angegebenen Indizes beziehen sich auf die Richtungssymbole [uvw].



Tab. 14: a) Punktlagenbesetzung und Atomparameter für die hexagonale Pseudostruktur von $MoBr_3$ in P 6_3/mcm.

b) Punktlagenbesetzung und spezielle Atomparameter für die orthorhombische Struktur in zentrosymmetrischer Aufstellung von P nmm.

a)

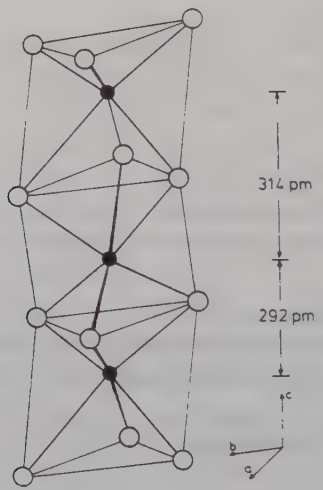
Punktlagen, Koordinaten		x
Mo (2b)	0 0 0 0 0 1/2	
Br (6g)	$\pm$(x, 0, 1/4; 0, x, 1/4; $\bar{x}$, $\bar{x}$, 1/4)	0.3156

b)

	x	y	z
Mo (4e)	0,2524	0,25	0,0092
Br1(2a)	0,5690	0,25	0,25
Br2(2b)	0,9446	0,25	0,75
Br3(4f)	0,5917	0,5984	0,25
Br4(4f)	0.0929	0,4054	0,25

Die Oktaederketten liegen im hexagonalen Fall auf einer dreizähligen Achse. Die hohe Symmetrie der Raumgruppe bedingt, daß die Metallatome äquidistant angeordnet sein müssen. Beim Übergang zum orthorhombischen System geht neben der dreizähligen Achse auch die dazu senkrechte Spiegelebene verloren. Die Metalle können so ihre Mittelpunktslage verlassen, auch die Liganden rücken leicht in xy-Richtung aus der dreizähligen Symmetrie heraus. Es ergibt sich zusätzlich eine leichte Verzerrung der Oktaeder (siehe Abb. 26).

Abb. 26 : Ausschnitt aus der Oktaederkette von $MoBr_3$ und deren Orientierung bezüglich der orthorhombischen Achsen.



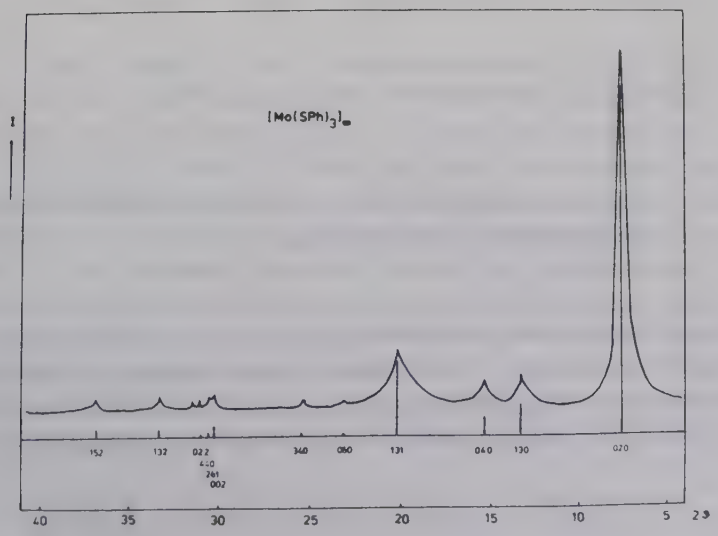
Die c-Achse mit 606 pm entspricht in der hexagonalen Pseudostruktur dem doppelten Mo-Mo-Abstand von 303 pm. Für die orthorhombische Struktur ergeben sich Mo-Paare mit einem Bindungsabstand von 291 pm. Zwischen den Paaren beträgt der Mo-Mo-Abstand 314 pm.

2.7.4. Bestimmung der Elementarzelle von $[Mo(SPh)_3]_\infty$, $[W(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$

Alle Zählrohrgoniometeraufnahmen des $[Mo(SPh)_3]_\infty$ wiesen ein relativ starkes Untergrundrauschen auf. Zur Ermittlung der Reflexlagen wurde daher über mehrere Aufnahmen gemittelt. Auf diese Weise konnten 12 Beugungsreflexe mit relativ großer Genauigkeit festgelegt werden. Die intensitätsstärksten sieben Reflexe wurden zunächst aufgrund ihrer relativen Intensitäten und Reflexlagen entsprechend der $MoBr_3$-Struktur hexagonal indiziert. Rechnerisch konnte so eine noch ungenaue Elementarzelle gefunden werden.

Es zeigte sich, daß die Indizierung der Reflexe des $MoBr_3$ nicht grundsätzlich auf das $[Mo(SPh)_3]_\infty$ übertragbar war. Mit Hilfe der gefundenen Elementarzelle war jedoch eine eindeutige Indizierung aller zwölf Reflexe möglich Abb. 27).

Abb. 27: Zählrohraufnahme von $[Mo(SPh)_3]_\infty$. Die berechneten Reflexintensitäten sowie die hkl-Werte sind eingezeichnet.



Die zunächst gefundenen Gitterkonstanten wurden nun verfeinert. Die Gitterkonstanten der hexagonalen Elementarzelle von $[Mo(SPh)_3]_\infty$ betragen demnach a = b = 1329(3) pm, c = 587,8(5) pm. Mit Gl.(28) $a = a_{hex}$, $b = a_{hex} \cdot \sqrt{3}$, $c = c_{hex}$ ergeben sich für die orthorhombische Aufstellung folgende Gitterdaten: a = 1329(3) pm, b = 2302(5) pm, c = 587,8(5) pm.

Durch Übertragung der Reflexindizes auf die Beugungsreflexe der Zählrohraufnahmen von $[W(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$ konnten auch für diese Verbindungen die Gitterkonstanten ermittelt werden. Wegen der geringeren Anzahl der Reflexe die eindeutig festlegbar waren, sind diese Gitterdaten jedoch weniger genau. Eine Zusammenstellung der Gitterdaten der polymeren Komplexe gibt Tab. 15.

Tab. 15: Gitterdaten der polymeren Komplexe $[M(SPh)_3]_\infty$, M = Mo, W, Ru in pm.

Verbindung	Aufstellung	a	b	c	Z
$[Mo(SPh)_3]_\infty$	hexagonal	1329	1329	587,8	2
	orthorhombisch	1329	2302	587,8	4
$[W(SPh)_3]_\infty$	orthorhombisch	1388	2405	575	4
$[Ru(SPh)_3]_\infty$	orthorhombisch	1314	2275	581	4

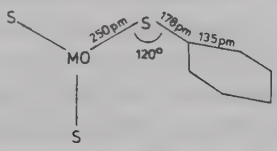
2.7.5 Pulverintensitätsberechnungen für ein orthorhombisches Strukturmodell von $[Mo(SPh)_3]_\infty$

Grundlage des Strukturmodells bildet die orthorhombische Struktur des $MoBr_3$. Die Elementarzelle enthält Ausschnitte zweier isoliert nebeneinanderliegender Polymerketten, bestehend aus jeweils zwei $M(SPh)_3$-Einheiten. Insgesamt

enthält die Elementarzelle damit vier Formeleinheiten. Die Ketten laufen entlang der c-Achse, die Gitterkonstante entlang der c-Achse entspricht dem doppelten M-M-Abstand, bei Paarbildung der Summe von langer und kurzer Bindung.

Die Lage des Mo^{3+} konnte direkt übernommen werden. Zur Festlegung der Punktlagen der Schwefelatone wurde der Mo-S-Abstand zu 250 pm, der Abstand vom Schwefel zum verknüpfenden Ring-C-Atom zu 178 pm gesetzt. Der C-C-Abstand innerhalb der Ringe wurde zu 135 pm festgelegt. Analog zur Struktur des $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ wird die Lage der S-Phenyl-Bindung parallel zur Ebene der drei S-Atome angenommen. Der Winkel Mo-S-Phenyl soll 120° betragen (siehe Abb. 28). Die Temperaturfaktoren der einzelnen Atome wurden wie folgt zugeordnet: $B_{Mo}{}^{3+} = 1,5$, $B_S = 2,5$, $B_C = 4,0$.

Abb. 28 : Modellannahmen zur Berechnung des Strukturmodells von $[Mo(SPh)_3]_\infty$.



Bezieht man in die Berechnung der Reflexintensitäten nur Molybdän- und Schwefelatome ein, so kann die Raumgruppe P 2/n 2_1/m 2_1/m analog zur $MoBr_3$-Struktur beibehalten werden. Bei Einbeziehung der Phenylringe erniedrigt sich die Symmetrie der Elementarzelle. Nimmt man die Ebene der Phenylringe in der gleichen Ebene an, in der die Schwefelatome liegen, erhält man ohne Änderung der Gitterdaten die monokline Raumgruppe P 1 1 2_1/m. Sind die Ringe entsprechend zur Struktur des $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ gegen diese Ebene gekippt, führt eine weitere Symmetrieerniedrigung zur Raumgruppe P 1 1 2_1 (Tab. 16).

Tab. 16: Schematische Darstellung der Gruppe-Untergruppe-Beziehung (t = translationengleicher Abbau) [92].

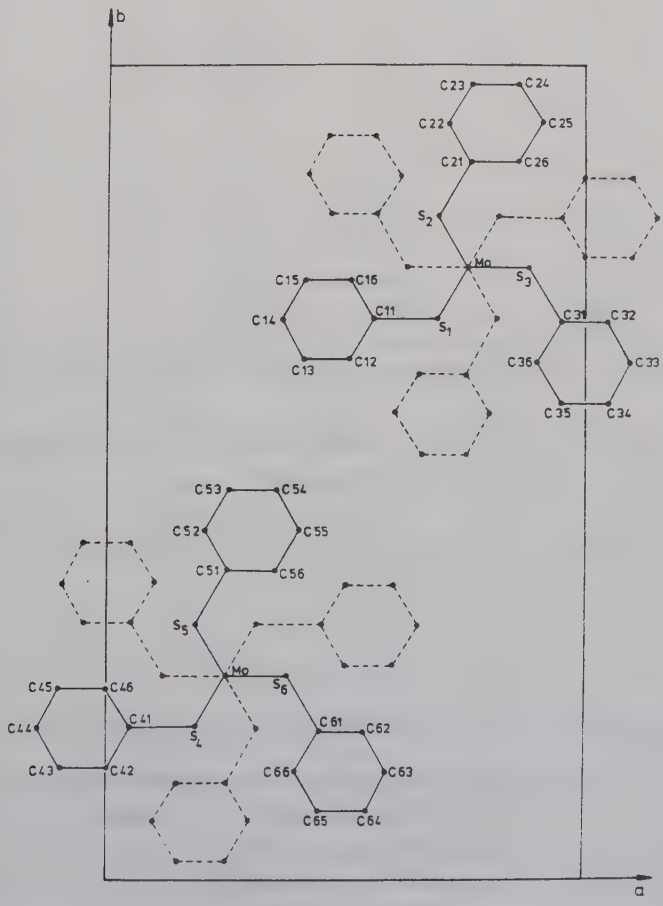
P 2/n 2_1/m 2_1/m	(Nr. 59)	$MoBr_3$	
↓ t(2)			
P 1 1 2_1/m	(Nr. 11)	$[Mo(SPh)_3]_\infty$	Ringe koplanar zur S-Ebene
↓ t(2)			
P 1 1 2_1	(Nr. 4)	$[Mo(SPh)_3]_\infty$	Ringe zur S-Ebene gekippt

Die der Berechnung zugrundegelegten Atomlagen sind in Tab. 18 zusammengestellt. Abb. 29 zeigt die Lage der Polymerketten in der Elementarzelle in Richtung der c-Achse.

Die Berechnung der theoretischen Pulverintensitäten mit LAZY PULVERIX [93] ergab unter Berücksichtigung auch der Phenyl-Kohlenstoffatome eine grobe Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Reflexintensitäten (Tab. 17). Eine entsprechende Übereinstimmung konnte für ein an die hexagonale Pseudostruktur angeglichenes Modell nicht gefunden werden. Damit scheint mit diesem Modell bewiesen, daß die Metallatome in den Komplexen nicht äquidistant angeordnet sind, sondern aus ihrer Mittelpunktslage paarweise aufeinander zurücken.

Unter Berücksichtigung der Symmetrieerniedrigungen durch Variation der Raumgruppen entsprechend dem in Tab. 16 angegebenen Schema verändern sich die theoretischen Pulverintensitäten nur unwesentlich gegenüber dem orthorhombischen Modell.

Abb. 29: Strukturvorschlag für den polymeren Komplex $[Mo(SPh)_3]_\infty$. Die Abb. zeigt die Lage der Komplexketten in der Elementarzelle in Richtung der c-Achse. Zugrundegelegt sind die in Tab. 18 zusammengestellten Ortsparameter. Die gestrichelt gezeichneten Molekülteile befinden sich auf z = 3/4.



Tab. 17 : Röntgenbeugungsdiagramm von $[Mo(SPh)_3]_\infty$. Die berechneten d-Werte beziehen sich auf die in Tab. 15 angegebenen Gitterkonstanten.

hkl	d_o	d_c	I_o	I_c
020/110	11,511	11,504	1000	1000
130/200	6,627	6,642	120	85
040/220	5,753	5,754	100	42
131/201	4,398	4,403	380	180
060/330	3,835	3,835	15	11
340	3,513	3,496	10	12
002	2,931	2,939	25	36
261/401	2,898	2,892	10	12
440	2,874	2,877	10	8
022/112	2,844	2,847	15	1
132/202	2,691	2,688	15	28
152/242/312	2,438	2,435	20	23

Tab. 18: Punktlagen des Strukturmodells von $[Mo(SPh)_3]_\infty$ in Raumgruppe P 1 1 2_1/m

Mo auf 4f (x, y, z; $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$; $\bar{x}$, $\bar{y}$, 1/2 + z; x, y, 1/2 - z)

S auf 2e (x, y, 1/4; $\bar{x}$, $\bar{y}$, 3/4)

C auf 2e (x, y, 1/4; $\bar{x}$, $\bar{y}$, 3/4)

Atom	x	y	z	B(fest)
Mo	0,254	0,25	0,016	1,5
S1	0,6875	0,6835	0,25	2,5
S2	0,6875	0,8165	0,25	2,5
S3	0,8810	0,75	0,25	2,5
S4	0,1875	0,1875	0,25	2,5
S5	0,1875	0,3165	0,25	2,5
S6	0,3890	0,25	0,25	2,5

Tab. 18: Fortsetzung

Atom	x	y	z	B(fest)
C11	0,5652	0,6835	0,25	4,0
C12	0,5085	0,6325	0,25	4,0
C13	0,4075	0,6325	0,25	4,0
C14	0,3565	0,6835	0,25	4,0
C15	0,4075	0,6886	0,25	4,0
C16	0,5085	0,6886	0,25	4,0
C21	0,7545	0,8835	0,25	4,0
C22	0,7035	0,9345	0,25	4,0
C23	0,7545	0,9855	0,25	4,0
C24	0,8565	0,9855	0,25	4,0
C25	0,9075	0,9345	0,25	4,0
C26	0,8565	0,8835	0,25	4,0
C31	0,948	0,683	0,25	4,0
C32	0,050	0,683	0,25	4,0
C33	0,101	0,632	0,25	4,0
C34	0,050	0,581	0,25	4,0
C35	0,948	0,582	0,25	4,0
C36	0,897	0,632	0,25	4,0
C41	0,0625	0,1835	0,25	4,0
C42	0,0085	0,1325	0,25	4,0
C43	-0,9075	0,1325	0,25	4,0
C44	-0,8565	0,1835	0,25	4,0
C45	-0,9075	0,2345	0,25	4,0
C46	0,0085	0,2345	0,25	4,0
C51	0,2545	0,3835	0,25	4,0
C52	0,2035	0,4345	0,25	4,0
C53	0,2545	0,4855	0,25	4,0
C54	0,3565	0,4855	0,25	4,0
C55	0,4075	0,4345	0,25	4,0
C56	0,3565	0,3835	0,25	4,0

Tab. 18: Fortsetzung

Atom	x	y	z	B(fest)
C61	0,456	0,183	0,25	4,0
C62	0,558	0,183	0,25	4,0
C63	0,609	0,132	0,25	4,0
C64	0,558	0,081	0,25	4,0
C65	0,456	0,081	0,25	4,0
C66	0,405	0,132	0,25	4,0

Eine genaue Aussage über die Bindungslänge der Metall-Paarbindung kann jedoch nicht gegeben werden. Die Intensitätsänderung der Pulverreflexe bei wechselnden Metall-Metall-Abständen in der erwarteten Größenordnung ist zu gering, als daß sich ein experimenteller Vergleich ziehen ließe.

Nimmt man ein Abweichen der Metallatome von der äquidistanten Lage in der gleichen Größenordnung an, wie sie beim $MoBr_3$ bzw. $RuBr_3$ vorliegen, berechnen sich die Mo-Mo-Abstände im $[Mo(SPh)_3]_\infty$ zu 282 und 306 pm, die Ru-Ru-Abstände im $[Ru(SPh)_3]_\infty$ zu 278 und 303 pm. Für $[W(SPh)_3]_\infty$ werden 280 pm und 295 pm erhalten. Diese Werte lassen sich mit den jeweiligen magnetischen Momenten der Polymere, auch im Vergleich mit denen vergleichbarer Verbindungen, in Beziehung setzen (vgl. Tab. 20).

2.8. Diskussion der magnetischen Eigenschaften der Polymere $[Mo(SPh)_3]_\infty$, $[W(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$.

Die gemessenen Suszeptibilitäten und die magnetischen Momente der einzelnen Komplexe wurden bereits bei der Besprechung der jeweiligen Polymere dargelegt. Die magnetischen Momente bei Raumtemperatur sind in Tab. 19 nochmals zusammengefaßt, daneben sind für Vergleiche auch Werte verschiedener Halogenverbindungen der einzelnen Metalle aufgeführt.

Tab. 19 : Magnetische Momente der polymeren Thiolate und verschiedener vergleichbarer Verbindungen (293 K).

Verbindung	magn. Moment μ_{exp}[B.M.]	Lit.
$MoBr_3$	1,20	[94]
$[Mo(SMe)_3]_\infty$	0,81	[62]
$[Mo(SPh)_3]_\infty$	1,02	diese Arbeit
$Cs_3Mo_2Cl_9$	0,42	[95]
$RuBr_3$	0,50	[96]
$[Ru(SPh)_3]_\infty$	0,58	diese Arbeit
$[W(SMe)_3]_\infty$	0,90	[62]
$[W(SPh)_3]_\infty$	0,67	diese Arbeit
$Cs_3W_2Cl_9$	0,43	[97]
ZrI_3	1,45	[98]

In allen Fällen findet man positive und nahezu temperaturunabhängige Suszeptibilitäten und magnetische Momente (siehe Abb. 30 und 31). Diese sind bedeutend niedriger, als es für die jeweilige Anzahl freier d-Elektronen zu erwarten wäre. Offensichtlich liegt eine ausgeprägte Kopplung der freien d-Elektronen der Metalle vor.

Abb. 30: Suszeptibilität als Funktion der Temperatur a) $[Mo(SPh)_3]_\infty$, b) $[W(SPh)_3]_\infty$, c) $[Ru(SPh)_3]_\infty$ d) $K_3Mo_2Cl_9$, e) $K_3W_2Cl_9$, f) theoret. f. 1 freies Elektron.

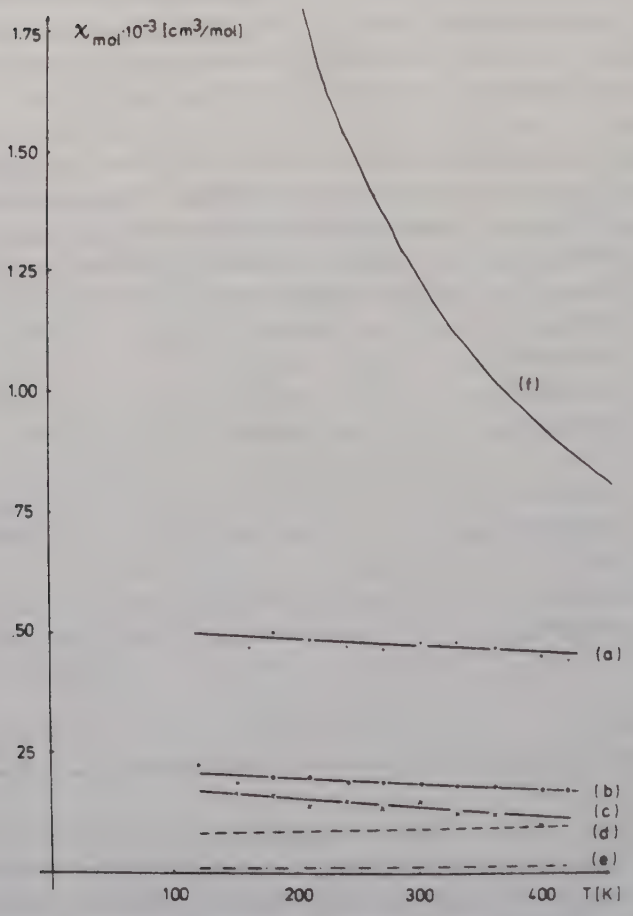
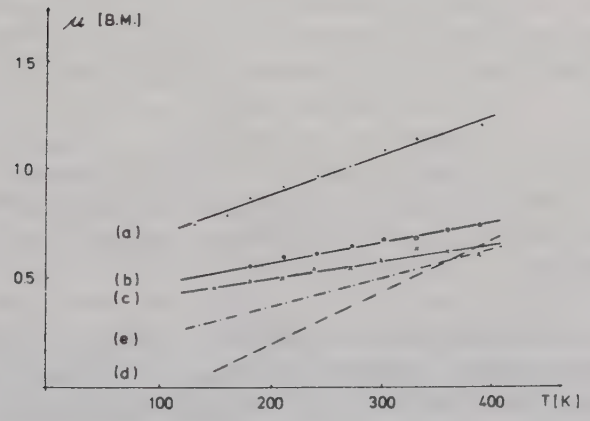


Abb. 31: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments a) $[Mo(SPh)_3]_\infty$, b) $[W(SPh)_3]_\infty$, c) $[Ru(SPh)_3]_\infty$ d) $K_3Mo_2Cl_9$, e) $K_3W_2Cl_9$.



Tab. 20: Vergleich der Bindungslängen und der magnetischen Momente.

Verbindung	M-M-Abstand [pm]	magn. Moment [B.M.]	Lit.
$MoBr_3$	291	1,20	[55,94]
$[Mo(SPh)_3]_\infty$	ca. 282	1,02	diese Arbeit
$Cs_3Mo_2Cl_9$	268	0,42	[95]
$RuBr_3$	273	0,50	[53,94]
$[Ru(SPh)_3]_\infty$	ca. 278	0,58	diese Arbeit
$Cs_3W_2Cl_9$	241	0,43	[95]
$[W(SPh)_3]_\infty$	ca. 280	0,63	diese Arbeit

Metall-Metall-Abstände und magnetische Momente lassen sich direkt vergleichen (siehe Tab. 20). So beträgt das magnetische Moment von $MoBr_3$ bei einem Mo-Mo-Abstand von 291 pm 1,20 B.M. Im $[Mo(SPh)_3]_\infty$ ist der Mo-Mo-Abstand auf ca. 282 pm reduziert, dementsprechend ist die Kopplung größer, das magnetische Moment vermindert sich auf 1,02 B.M. In Verbindungen des Typs $A_3M_2X_9$, in denen isolierte Metallpaare vorliegen, ist die elektronische Wechselwirkung am stärksten ausgeprägt. So findet man für $Cs_3Mo_2Cl_9$ ein magnetisches Moment von lediglich 0,42 B.M. bei einem Abstand zwischen den Molybdänatomen von lediglich 268 pm. Ähnliche Zusammenhänge findet man auch im Falle der Wolfram- und Rutheniumverbindungen.

Für die Thiolatkomplexe von Molybdän, Wolfram und Ruthenium muß aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ein antiferromagnetisches Verhalten angenommen werden. Allerdings wird bis zum Ende des Meßbereichs bzw. bis zum Zersetzungspunkt der Proben in keinem Fall der Néel-Punkt erreicht.

Da die Moleküle kettenförmige Struktur besitzen sind prinzipiell zwei Möglichkeiten für eine Wechselwirkung der Elektronen denkbar.

a) Die Kopplung der Elektronen erstreckt sich über die gesamte Länge der Kette. Damit liegt ein intermolekulares antiferromagnetisches Verhalten vor und somit ein kooperatives Verhalten, d.h. sämtliche Atome stehen miteinander in Wechselwirkung. Bedingung dafür sind äquidistante Metall-Metall-Abstände.

b) Die Elektronen jeweils benachbarter Metallatome koppeln miteinander. Die Metalle werden damit aus ihrer Mittellage herausgerückt, es bilden sich Paare. Entlang der Kette resultieren alternierend kürzere und längere Metall-Metall-Abstände. Das antiferromagnetische Verhalten ist in diesem Fall quasi "intramolekular" auf jeweils zwei Metallatome

beschränkt. Die magnetischen Eigenschaften können damit direkt mit dem Verhalten eines entsprechenden Metallpaares beschrieben werden.

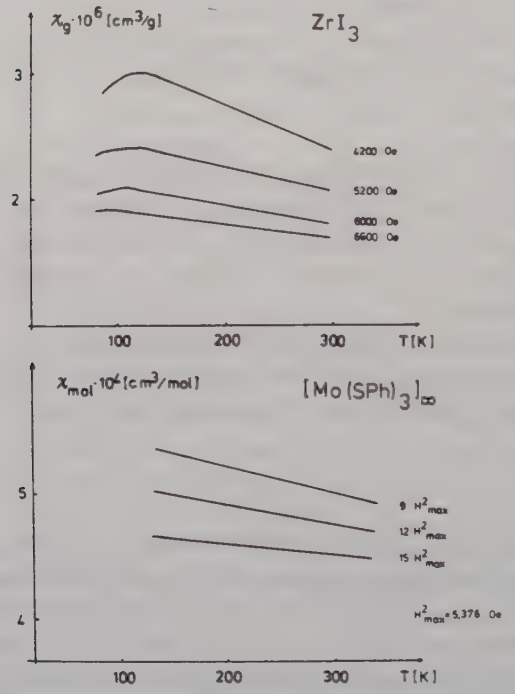
Abgesehen von strukturellen Erwägungen (vgl. Kap. 2.7.) wird man auch aufgrund der magnetischen Eigenschaften der Verbindungen Metallpaare im Sinne einer Peierls-Verzerrung, wie sie bei den Trihalogeniden vom TiI_3-Typ vorliegen, annehmen können.

So läßt sich das magnetische Verhalten der Komplexe $[Mo(SPh)_3]_\infty$ und $[W(SPh)_3]_\infty$ direkt mit den entsprechenden Anionen $Mo_2Cl_9^{3-}$ und $W_2Cl_9^{3-}$ vergleichen. Wie aus den Abb. 30 und 31 deutlich wird, verlaufen die Suszeptibilitäten und magnetischen Momente der Verbindungen bei Variation der Temperatur in analoger Weise. Gleichwertige magnetische Eigenschaften zeigt auch das $MoBr_3$. Entsprechende Übereinstimmungen lassen sich auch für den polymeren Komplex $[Ru(SPh)_3]_\infty$ im Vergleich mit $RuBr_3$ zeigen.

Gegenüber dem magnetischen Verhalten der Zirkonium(III)halogenide zeigen sich jedoch Unterschiede. So findet BAKER [98] für ZrI_3 eine Feldstärkeabhängigkeit, ein Effekt, der auf kooperative Eigenschaften entlang der Zirkoniumkette schließen läßt. Eine Abhängigkeit der Suszeptibilität vom angelegten Feld konnte im Gegensatz dazu für die polymeren Thiolate nicht festgestellt werden. Der Temperaturverlauf der Suszeptibilität ist jedoch in dem gemessenen Temperaturintervall für beide Verbindungstypen analog (siehe Abb. 32).

Der Mechanismus des magnetischen Austauschs kann in Analogie zu den $A_3M_2X_9$-Verbindungen gesehen werden. Neben der direkten Wechselwirkung der Metallatome könnte prinzipiell auch ein Superaustausch über die Brücken-Schwefelatome diskutiert werden.

Abb. 32 : Vergleich der Feldstärkeabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten von ZrI_3 und $[Mo(SPh)_3]_\infty$.



Die Suszeptibilität einer antiferromagnetischen Substanz ergibt sich aus der Abhängigkeit von einer Kopplungskonstanten J und einem temperaturabhängigen paramagnetischen Anteil N(α) (Gl. 30) [99].

$$\chi = f(J) + N(\alpha) \qquad (30)$$

J ist für antiferromagnetische Stoffe negativ und bildet ein Maß für die direkte Austauschwechselwirkung zwischen

den Metallatomen. GREY [100] fand, daß sich bei den Komplexen $M_2X_9^{3-}$ die Austauschintegrale in der Reihe Chrom-Molybdän-Wolfram bei kleiner werdenden Metall-Metall-Abständen stark vergrößern. ($Cs_3Cr_2Cl_9$: d_{Cr-Cr} 312 pm, -J = 9,3 K; $Cs_3Mo_2Cl_9$: d_{Mo-Mo} 268 pm, -J = 605 K). Die Austauschintegrale nehmen auch dann zu, wenn sich bei Komplexen des gleichen Metalls der Metall-Metall-Abstand verringert. ($(Et_4N)_3Mo_2Cl_9$: d_{Mo-Mo} 343 pm, -J = 345 K; $K_3Mo_2Cl_9$: d_{Mo-Mo} 253 pm, -J = 800 K). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die magnetischen Eigenschaften überwiegend durch direkte Wechselwirkung der Metalle untereinander zustande kommen.

Für die Dominanz der direkten Wechselwirkung sprechen auch Ergebnisse aus MO-Betrachtungen. Bei der vorliegenden D_{3h}-Symmetrie der Ketten aus Metall-Schwefel-Oktaedern in den Thiolaten sind Orbitale am Metall vorhanden, die zur Überlappung mit Orbitalen des Nachbaratoms in der Lage sind. Begünstigt wird dies durch die ausreichende Größe der Orbitale bei 4d- und 5d-Übergangsmetallen.

Darüberhinaus ist ein rechtwinkliger Superaustausch im vorliegenden d^3-d^3-Fall grundsätzlich nicht bevorzugt [101]. Dies umso weniger, als der Winkel M-S-M in den Komplexen durch die kurzen Metall-Metall-Abstände stark gestaucht wird. Bezogen auf das in Kap 2.7. dargelegte Strukturmodell sind die Winkel M-S-M kleiner als 70°. Je kürzer die Metall-Metall-Abstände sind, desto stärker werden die direkten Metall-Metall-Wechselwirkungen. Erst bei großen Metall-Metall-Abständen und Winkeln M-L-M die größer als $70,5^{\circ}$ sind (unverzerrter Winkel bei flächenverknüpften Oktaedern), gewinnt der Metall-Ligand-Metall-Austausch an Bedeutung [58], wie beim $[(OC)_3Fe(SMe)_3Fe(CO)_3]^+$-Kation [102] (Fe-S-Fe 83°).

Ein Superaustausch über die Liganden kann bei den polymeren Thiolaten von Mo, W und Ru damit nahezu ausgeschlossen werden.

2.9. Schwingungsspektren der polymeren Komplexe $[Mo(SPh)_3]_\infty$, $[W(SPh)_3]_\infty$, $[Fe(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$.

2.9.1. Spektren im IR-Bereich.

Die Schwingungsspektren der polymeren Komplexe $[Mo(SPh)_3]_\infty$, $[W(SPh)_3]_\infty$, $[Fe(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$ sind im Bereich von 4000 bis 600 cm^{-1} direkt vergleichbar.

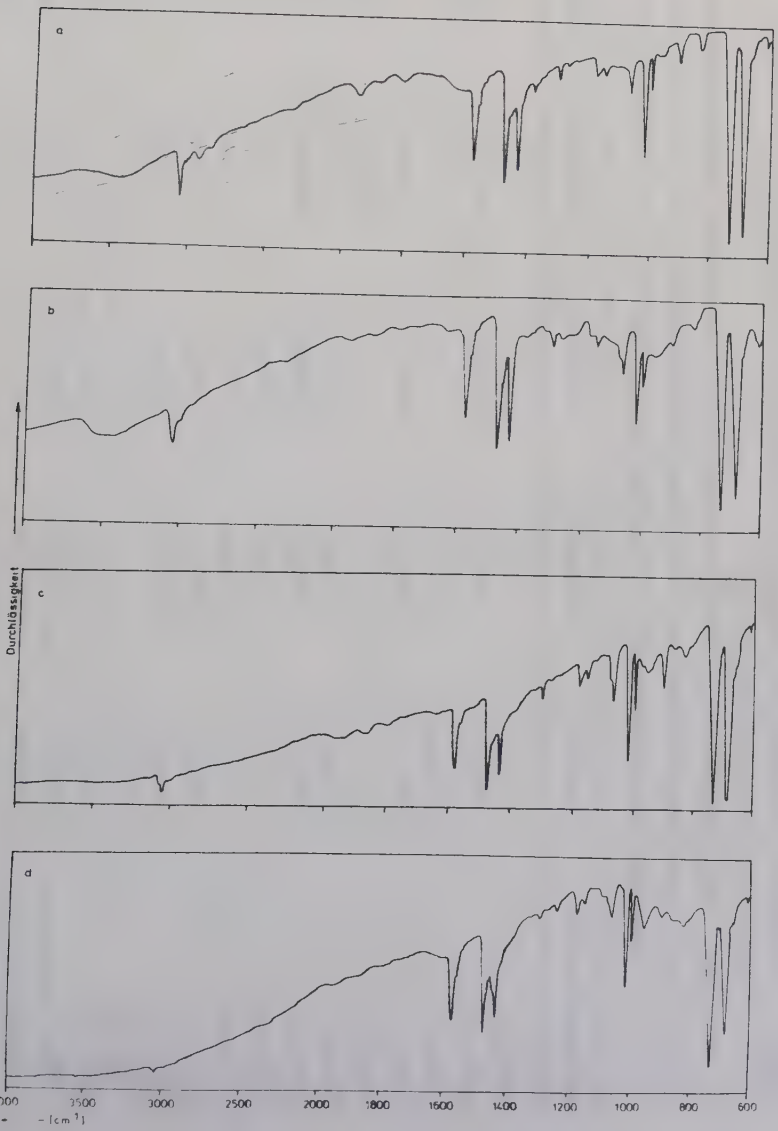
Wie zu erwarten, zeigen die Spektren die für Thiophenol bzw. Diphenyldisulfid typischen Absorptionen der Schwingungen des Schwefel-Phenyl-Gerüstes. Diese sind gegenüber den Absorptionsfrequenzen des freien Liganden nur unwesentlich verschoben.

Die Spektren sind in Abb. 33 abgebildet, die Zuordnung der Banden, die entsprechend dem PhSSPh [73, 103, 104] vorgenommen wurde, ist aus Tab. 21 ersichtlich.

Die zwischen 2000 und 1700 cm^{-1} auftretenden schwachen Absorptionen sind keinen CO-Valenzschwingungsbanden, sondern CH-Deformationsschwingungen der Ringe zuzuordnen. Sie sind auch im freien Liganden nachweisbar.

Auffallend ist der bei allen untersuchten Thiolaten zu beobachtende stark erhöhte Untergrund im gesamten Bereich des Spektrums von 4000 - 2000 cm^{-1}. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf Elektronenübergänge zurückzuführen, auf die auch die Tieffarbigkeit der Verbindungen hinweist.

Abb. 33: Schwingungsspektren im Bereich von 4000 bis 600 cm^{-1}
a) $[Ru(SPh)_3]_\infty$, b) $[Fe(SPh)_3]_\infty$, c) $[Mo(SPh)_3]_\infty$, d) $[W(SPh)_3]_\infty$.



Tab. 21: Zuordnung der Schwingungsbanden der IR-Spektren von $[Mo(SPh)_3]_\infty$, $[W(SPh)_3]_\infty$, $[Fe(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$.

vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter, α in plane Ring-Deformation, β in plane CH-Deformation, γ out of plane CH-Deformation, δ Deformationsschwingung, ν Valenzschwingung, Ø out of plane Ring-Deformation

PhSSPh [73,104]	$[Mo(SPh)_3]_\infty$	$[W(SPh)_3]_\infty$	$[Fe(SPh)_3]_\infty$	$[Ru(SPh)_3]_\infty$	Zuordnung
3060 w					
3050 w	3055 w	3050 w	3052 w	3055 w	ν_{CH} arom.
1966 w	1970 w				
1946 w	1940 w	1950 sh	1945 w	1950 w	
1882 w				1880 w	
1865 w	1870 w	1865 w	1870 w		δ_{CH} Ring
1795 w	1795 w	1795 w	1790 w	1800 w	
1733 w			1730 w		
1575 m	1578 m	1575 m	1578 m	1580 m	
1475 m	1478 m	1475 m	1474 m	1478 m	ν_{CC} in plane
1435 m	1435 m	1435 m	1436 m	1437 m	
1385 w	1385 w		1380 sh	1385 w	$\emptyset_{CC}$
1326 w	1328 w	1326 w	1325 w	1330 w	ν_{CC}
1296 w	1302 w	1301 w	1298 w	1303 w	$\emptyset_{CC}$
1275 vw	1272 vw	1272 vw	1270 w	1276 w	β_{CH}
		1240 w		1240 vw	

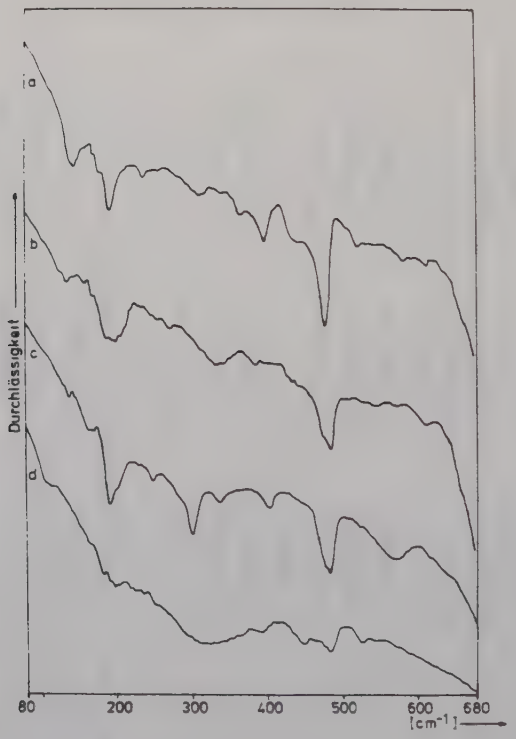
Tab. 21: Fortsetzung

PhSSPh	$[Mo(SPh)_3]_\infty$	$[W(SPh)_3]_\infty$	$[Fe(SPh)_3]_\infty$	$[Ru(SPh)_3]_\infty$	Zuordnung
1177 w	1180 w	1177 w	1178 w	1182 w	β_{CH}
1153 w	1155 w	1152 w	1151 w	1152 w	β_{CH}
1100 w		1097 w		1095 vw	
1073 m	1068 m	1063 m	1063 m	1070 m	ν_{CS}
1022 m	1020 m	1019 m	1020 m	1022 m	
997 m	995 m	997 m	997 m	1000 m	β_{CH}
983 w	975 w			978 w	γ_{CH}
	958 w	955 w	955 w	958 w	
900 w	900 w	901 w	900 w	905 w	
843 m	830 w	833 m	829 w	838 w	γ_{CH}
741 vs					
736 vs	732 vs	731 vs	731 vs	732 vs	γ_{CH}
692 sh		703 w		705 sh	
685 vs	687 vs	681 vs	687 vs	685 vs	ϕ_{CC}
		660 w	665 sh	660 w	
614 w	610 w	612 w	611 w	613 w	α_{CC}

2.9.2 Diskussion der Schwingungsspektren der polymeren Komplexe im FIR-Bereich.

Abb. 34 zeigt die Schwingungsspektren für die polymeren Thiolatokomplexe im FIR-Bereich von 680 - 80 cm^{-1}.

Abb. 34: FIR-Spektren der Verbindungen a) $[Ru(SPh)_3]_\infty$, b) $[Fe(SPh)_3]_\infty$, c) $[Mo(SPh)_3]_\infty$ und d) $[W(SPh)_3]_\infty$.

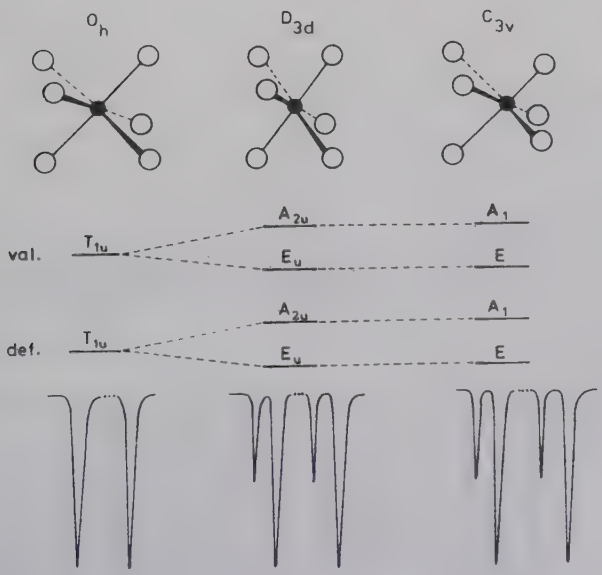


Die Schwingungen des Metall-Schwefel-Gerüstes können auf der Basis eines Modells analysiert werden, bei dem ein Metallatom oktaedrisch von 6 Thiolat-Liganden umgeben ist.

Dieses $M(SPh)_6^{3-}$-Modell stellt eine Näherung dar, da die Thiolat-Gruppen als Punktmassen betrachtet werden und in Wirklichkeit eine verzerrt oktaedrische Koordination vorliegt. Für die Zuordnung der auftretenden Metall-Schwefel-Schwingungen ist dieses Modell jedoch ausreichend.

Für einen regulären Oktaeder kann man folgende Schwingungen erwarten: drei Raman-aktive Schwingungen der Rassen A_{1g}, E_g und T_{2g} und zwei IR-aktive Schwingungen , eine Valenz- und eine Deformationsschwingung der Rassen T_{1u}. Die sechste Schwingung der Rasse T_{2u} ist sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum verboten. In kettenförmigen Metallpolymeren der vorliegenden Art sind die Oktaeder wegen der geringen Metall-Metall-Abstände nicht regulär, sondern gestaucht. Damit ergibt sich eine Symmetrieerniedrigung von O_h nach D_{3d}.

Abb. 35 : Zusammenhang zwischen lokaler Symmetrie und der Anzahl der IR-Schwingungen bei verzerrten Oktaedern.



Tab. 22 : Zuordnung der Schwingungsbanden der FIR-Spektren von $[Mo(SPh)_3]_\infty$, $[W(SPh)_3]_\infty$, $[Fe(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$.
w = schwach, m = mittel, s = stark, sh = Schulter ,
ν Valenzschwingung, δ Deformationsschwingung

PhSSPh [73]	$[Mo(SPh)_3]_\infty$	$[W(SPh)_3]_\infty$	$[Fe(SPh)_3]_\infty$	$[Ru(SPh)_3]_\infty$	Zuordnung
	568 w	570 w	580 w	583 w	δ_{M-S-Ph}
			550 w		
519 m	522 w	525 w	516 w	526 w	δ_{S-Ph}
473 s	484 s	482 s	480 s	482 s	δ_{S-Ph}
	477 s(sh)	444 m	490 s(sh)	456 s(sh)	
	405 m	393 m	393 w	403 m	ν_{M-S}
				370 w	
	338 w		339 w	345 w	M-S (T_{2u})
	302 m			316 w	
247 w	250 w	250 w	277 w	243 w	δ_{S-Ph}
	193 m	198 w	207 m	198 m	
	173 w	182 w	175 sh	185 sh	δ_{M-S}
160 w	164 w	165 sh	166 sh	160 m	δ_{S-Ph}

Im IR-Spektrum resultiert eine Aufspaltung der Schwingungen der Rasse T_{1u} in zwei Schwingungen der Rassen A_{2u} und E_u. Sind die Metallatome aus den Mittelpunkten der gestauchten Oktaeder herausgerückt, ist die lokale Symmetrie C_{3v}. Man findet jeweils zwei Valenz- und Deformationsschwingungen der Rassen A_1 und E. Zwischen D_{3d} und C_{3v} kann schwingungsspektroskopisch jedoch nicht unterschieden werden (Abb.35).

In den Spektren der Thiolate findet man gemäß der oben beschriebenen Abweichung von der Oktaedersymmetrie zwei Metall-Schwefel Valenzschwingungen im Bereich zwischen 480 und 380 cm^{-1}. Die genauen Bandenlagen für die einzelnen Polymere sind aus Tab. 22 ersichtlich. Thiophenol besitzt eine Deformationsschwingung des Schwefel-Phenyl-Gerüstes bei 475 cm^{-1}. Diese starke Bande überdeckt teilweise die Metall-Schwefel-Schwingungsbanden, die nur als Schultern zu erkennen sind. BROWN et al. [62] finden für die Verbindungen $[Mo(SMe)_3]_\infty$ und $[W(SMe)_3]_\infty$ Metall-Schwefel-Valenzschwingungen bei 450 cm^{-1}, ein Ergebnis, das sich auch mit Berechnungen derselben Autoren deckt. Die für die Thiolatokomplexe angegebene Zuordnung wird damit unterstützt.

In gleicher Weise findet auch eine Aufspaltung der Deformationsschwingungen statt. So findet man im Bereich von 200 - 150 cm^{-1} für die polymeren Komplexe zwei Deformationsschwingungen. Die genaue Zuordnung ist in Tab. 22 gegeben. Die Aufspaltung der Valenz- und Deformationsbanden ist beim $[Fe(SPh)_3]_\infty$ nur schwach ausgeprägt. Dies läßt auf eine nur geringe Abweichung von einer ideal oktaedrischen Umgebung am Eisen schließen.

Eine schwache Bande im Bereich von 350 - 310 cm^{-1} kommt nach BROWN [61] durch die Abweichung vom regulären Oktaeder zustande. Die Verzerrung hebt das Verbot für die T_{2u}-Schwingung auf, die auftretende Bande wird als Kombination mit der Raman-aktiven T_{2g}-Schwingung interpretiert. Allerdings erscheint auch die Interpretation als 1. Oberschwingung der verbotenen T_{2u}-Schwingung wahrscheinlich $[(T_{2u})^2 = A_{1g} +$

$E_g + T_{2g}$. Die resultierenden Rassen sind aktiv].

Die schwachen Absorptionsbanden bei 580 - 550 cm^{-1} in den Spektren der Verbindungen sind nicht eindeutig zu interpretieren. Sie sind möglicherweise auf Metall-Schwefel-Phenyl-Streckschwingungen zurückzuführen. Für $[Mo(SMe)_3]_\infty$ und $[W(SMe)_3]_\infty$ wurden von BROWN solche Schwingungen im Bereich um 700 cm^{-1} beobachtet. Die veränderten Massenverhältnisse gegenüber den Thiophenolaten sprechen für eine kurzwellige Verschiebung dieser Schwingungen.

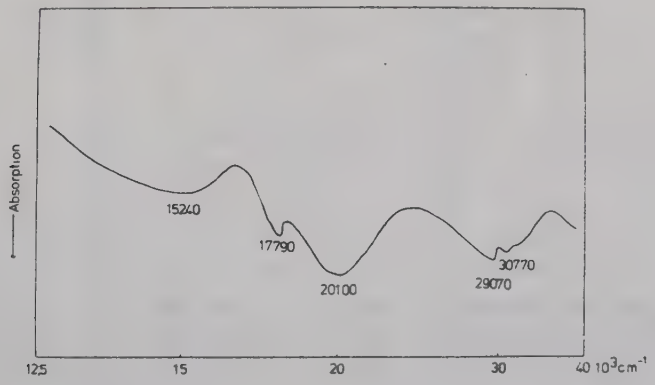
Die restlichen zu beobachtenden Absorptionsbanden sind entweder S-Ph-Deformationsschwingungen oder Gerüstschwingungen der Benzolkerne zuzuordnen. Sie treten auch im Spektrum von Diphenyldisulfid auf und sind in Tab. 22 zugeordnet.

Wegen der Tieffarbigkeit der Verbindungen war es nicht möglich Raman-Spektren aufzunehmen.

2.10. Elektronenspektrum von $[Mo(SPh)_3]_\infty$.

Das in Reflexion im Bereich von 800 - 200 nm gemessene UV/VIS-Spektrum von $[Mo(SPh)_3]_\infty$ ist in Abb.36 dargestellt. In Tab. 23 ist die Bandenzuordnung angegeben. Zum Vergleich sind auch die Spektren anderer polymerer Thiolatkomplexe und einfach oktaedrisch koordinierter Mo-Verbindungen angegeben.

Abb. 36 : UV/VIS-Spektrum von $[Mo(SPh)_3]_\infty$.



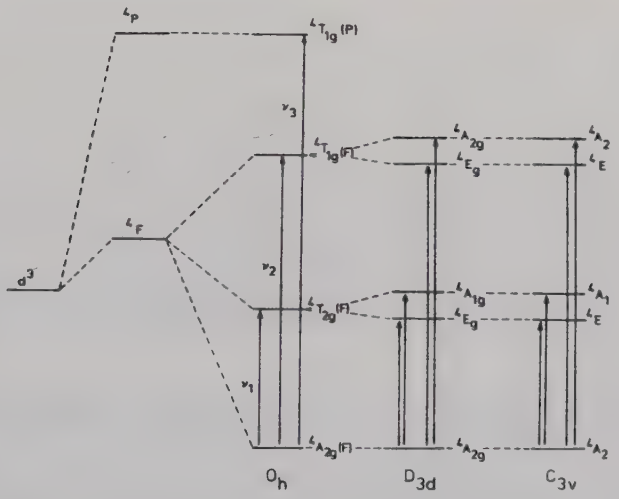
Der Grundterm einer d^3-Konfiguration im O_h-Fall ist immer $^4A_{2g}(F)$. Dieser und die angeregten Terme $^4T_{2g}(F)$, $^4T_{1g}(F)$ und $^4T_{1g}(P)$ ergeben sich aus den Zuständen ^4F und ^4P beim Übergang vom freien Ion zu einer oktaedrischen Koordination.

Dementsprechend sind drei Übergänge zu erwarten: ν_1 $^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g}$, ν_2 $^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g}(F)$ und ν_3 $^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (Abb. 37). In der Regel werden nur ν_1 und ν_2 beobachtet.

Tab. 23: Zuordnung der Banden im UV/VIS-Spektrum von $[Mo(SPh)_3]_\infty$. Zum Vergleich sind auch die Spektren anderer polymerer Thiolatkomplexe und einfach oktaedrisch koordinierter Mo-Verbindungen angegeben.

Verbindung	$^2E_g/^2T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ [cm^{-1}]	$^2T_{2g_1} \leftarrow {}^4A_{2g}$ [cm^{-1}]	$^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ν_1 [cm^{-1}]	$^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ν_2 [cm^{-1}]	Δ	Lit.
$MoCl_6^{3-}$			19 300		19 300	[105]
$MoCl_6^{3-}$	9 650	14 800	19 200	24 000	19 200	[105]
$MoBr_6^{3-}$	5 500	14 500	18 300	23 200	18 300	[105]
$[Mo(SMe)_3]_\infty$	13 500		19 750	30 350	19 750	[62]
$[Mo(SPh)_3]_\infty$	14 700		21 100	29 300	21 100	[62]
$[Mo(SPh)_3]_\infty$	(15 240)	17 790	20 100	29 070 30 770	20 100	diese Arbeit

Abb. 37: Schematische Darstellung der Elektronenübergänge für ein d^3-System bei oktaedrischer Konfiguration sowie bei Symmetrieerniedrigung nach D_{3h} und C_{3v}.



Im Spektrum des $[Mo(SPh)_3]_\infty$ lassen sich den beiden Übergängen ν_1 und ν_2 die beiden Banden bei 20 100 und 30 000 cm^{-1} zuordnen. Dies entspricht den von BROWN [62] publizierten Werten. Die Absorption bei 30 000 cm^{-1} zeigt jedoch eine von BROWN nicht beobachtete Aufspaltung mit Maxima bei 29 070 und 30 770 cm^{-1}. Dies beweist eine vom regulären Oktaeder abweichende Koordination der Liganden um das Molybdän. Bei Symmetrieerniedrigung von O_h nach D_{3d} bzw. C_{3v} spalten die T-Terme entsprechend Abb. 37 in zwei Spaltterme auf. Die beobachtete Größenordnung der Aufspaltung liegt mit 1 700 cm^{-1} im erwarteten Bereich.

Der Ligandenfeldparameter 10 Dq entspricht der Energie der ersten Absorptionsbande mit 20 100 cm^{-1}. Die Ligandenstärke des Thiophenolats entspricht damit ungefähr dem Chlorid-Ion. Beeinflußt wird diese Größe von Faktoren wie der

relativen Elektronegativität des Donor-Atoms oder vom Auftreten von Metall⟶ Ligand- bzw. Ligand ⟶ Metall-π-Bindungen (dπ - pπ bzw. pπ - pπ).

Die scharfe Bande bei 17 790 cm^{-1} kann dem spinverbotenen Quartett-Dublett-Übergang $^2T_{2g} \longleftarrow {}^4A_{2g}$ zugeordnet werden. BROWN findet diese Bande nicht. Statt dessen ordnet er eine bei 14 700 cm^{-1} auftretende Absorption dem Übergang $^2T_{2g}/^2E_g \longleftarrow {}^4A_{2g}$ zu. In diesem Bereich findet sich bei den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Spektren eine sehr breite Absorptionsbande mit Maximum bei 15 240 cm^{-1}. Eine Zuordnung zu dem von BROWN angenommenen Übergang erscheint schon wegen der Bandenbreite sehr zweifelhaft. Übergänge dieser Art finden sich in Vergleichsspektren auch bei weit tieferen Frequenzen.

Vom polymeren $[W(SPh)_3]_\infty$ konnte kein auswertbares Spektrum erhalten werden.

$[Fe(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$ sind d^5-Systeme. Elektronenübergänge sind hier nicht zu erwarten.

2.11. Leitfähigkeitsmessungen.

2.11.1. Meßmethodik.

Die elektrische Leitfähigkeit der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurde in allen Fällen an amorphen bis feinkristallinen Pulvern gemessen. Im Gegensatz zu Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen, die entlang einer definierten Kristallachse durchgeführt werden können, wird bei Pulvermessungen die Leitfähigkeit des Materials über alle drei Raumrichtungen gemittelt. Für Stoffe mit eindimensionalen Eigenschaften bedeutet dies oftmals eine Verminderung der Leitfähigkeit um den Faktor 10^2 - 10^3.

Die Proben wurden zu Tabletten mit einem Durchmesser von 13 mm und Dicken zwischen 0,5 und 1 mm gepreßt, wobei Substanzmengen von 150 - 200 mg notwendig waren. Messung unter Druck ist notwendig, um einen guten Kontakt der Mikrokristallite untereinander zu gewährleisten. Bei Drucken von 10^5 kPa (1 kbar) erreicht das gepreßte Pulver nahezu die Dichte des entsprechenden einkristallinen Materials. Die Verdichtung der Pulver wurde daher und aus meßtechnischen Gründen auf 1 kbar standardisiert.

Zur Messung stand die übliche 2-Kontakt-Anordnung zur Bestimmung des Ohm'schen Widerstandes zur Verfügung. Nachteil dieser Methode ist es, daß neben dem Widerstand der Probe auch gleichzeitig die Widerstände zwischen den Elektroden und der Probe gemessen werden. Diese Meßmethodik ist somit nur dann anwendbar, wenn der Widerstand der Probe sehr viel größer ist als der durch die schlechten Elektrodenkontakte bedingte Widerstand. Bei den geringen Leitfähigkeiten der vermessenen Substanzen kann jedoch nach der 2-Kontakt-Methode verfahren werden. Es wurde sowohl mit Gleichstrom, als auch mit Wechselstrom gemessen. Beide Messungen erbrachten im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiche Meßwerte.

Die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit der Proben erfolgt aus den Meßdaten nach Gl. (31) :

$$\sigma = \frac{d}{F} \cdot \frac{1}{R} \qquad (31)$$

d = Dicke der Tablette
F = Fläche
R = gemessener Widerstand

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse abzusichern, wurden für die verschiedenen Proben mindestens zwei Tabletten unterschiedlicher Dicke vermessen. Die Ergebnisse der Einzelmessungen stimmten innerhalb der Fehlergrenze überein. In Tab. 24 sind die gemittelten Werte zusammengefaßt. Zum Vergleich sind auch die Leitfähigkeitswerte von Verbindungen mit ähnlicher Struktur angegeben.

Tab. 24 : Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur in $S \cdot cm^{-1}$. Als Vergleich sind Literaturwerte von Verbindungen des gleichen Strukturtyps angegeben.

Verbindung	Leitfähigkeit	Lit.
$[Mo(SPh)_3]_\infty$	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	diese Arbeit
$[W(SPh)_3]_\infty$	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	diese Arbeit
$[Fe(SPh)_3]_\infty$	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	diese Arbeit
$[Ru(SPh)_3]_\infty$	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	diese Arbeit
$Fe_3(CO)_6(SPh)_6$	$< 10^{-12}$	diese Arbeit
$Ru_3(CO)_6(SPh)_6$	$1{,}5 \cdot 10^{-11}$	diese Arbeit
$ZrCl_3$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	[106]
$ZrBr_3$	$7{,}9 \cdot 10^{-5}$	[106]
ZrI_3	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	[106]
Ba_2VS_3	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	[107]
$MoBr_3$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	diese Arbeit

2.11.2. Diskussion der Ergebnisse.

Die erhaltenen Leitfähigkeitswerte für die polymeren Komplexe von Molybdän, Wolfram und Ruthenium liegen in einem Bereich, in dem die Leitfähigkeiten schlechter Halbleiter zu finden sind. Sie sind damit sehr viel geringer, als es eine elektronische Bandstruktur in der in Kap. 1.5. beschriebenen Art zulassen würde, denn die Zahl der freien Elektronen an den dreifach positiven Metallionen ermöglichen als d^3- bzw. d^5-Systeme nur eine teilweise Besetzung der Bänder, was metallische Leitfähigkeit zur Folge haben sollte. Eine derartige Bandstruktur kann also nicht vorliegen. Die Ergebnisse sprechen auch hier für das Auftreten einer Peierls-Verzerrung der Metallatome, durch die die Bandstruktur unterbrochen und damit die freie Beweglichkeit der Ladungsträger eingeschränkt wird.

Allerdings scheint dies nicht bei allen Komplexen in gleichem Maße der Fall zu sein. So findet man bei den Metallen der VI. Nebengruppe, bei der die höchste Bindungsordnung der Metall-Metall-Bindung zu erwarten ist (alle bindenden Zustände besetzt) die schlechtesten Leitfähigkeitswerte mit $1{,}5 \cdot 10^{-9}$ $S \cdot cm^{-1}$ für $[Mo(SPh)_3]_\infty$ und $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ $S \cdot cm^{-1}$ für $[W(SPh)_3]_\infty$. Offenbar wird die Paarbildung zwischen den Metallen noch stärker bevorzugt, als es bei niedrigerer Bindungsordnung der Fall ist, wie bei der Rutheniumverbindung (es werden schon antibindende Zustände besetzt) oder bei den Zirkoniumhalogeniden (zwischen zwei Metallatomen steht nur ein Elektron zur Bindungsbildung zur Verfügung). So liegt die Leitfähigkeit des $[Ru(SPh)_3]_\infty$ mit $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ $S \cdot cm^{-1}$ um drei Zehnerpotenzen höher als die der entsprechenden Mo-Verbindung. Ein vergleichbarer Wert wurde für $ZrCl_3$ mit $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ $S \cdot cm^{-1}$ gefunden [106]. Eine noch höhere Leitfähigkeit findet man beim ZrI_3. Der Wert von $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ $S \cdot cm^{-1}$ [106] ist jedoch zu gering, als daß eine Bandstruktur und damit eine äquidistante Anordnung der Zr-Atome wahrscheinlich erscheint. Der Anstieg der Leitfähigkeit

in der Reihe $ZrCl_3$ - $ZrBr_3$ - ZrI_3 zeigt, daß voluminöse Liganden eine Paarbildung ebenfalls erschweren.

Bemerkenswert erscheint die relativ hohe Leitfähigkeit von $[Fe(SPh)_3]_\infty$ mit 10^{-6} $S \cdot cm^{-1}$. Eine Erklärung dafür könnte eine Verunreinigung der Probe durch Fe_2O_3 sein, das bei teilweiser Zersetzung an der Luft entstanden ist, oder auch ein elektronischer Superaustausch über den Liganden, der bei Metall-Ligand-Metall Winkeln, die größer sind als 70,5°, stattfinden kann [58]. Eine elektronische Bandstruktur und damit Leitfähigkeit kann beim $[Fe(SPh)_3]_\infty$ entlang der Kette bei Fe-Fe-Abständen, die im Bereich um 310 pm liegen dürften (vgl. $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$), wegen der geringen Größe der 3d-Orbitale des Eisens nicht angenommen werden.

Wie erwartet zeigen die dreikernigen Komplexe $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ und $(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$ die elektrischen Eigenschaften eines Isolators.

3. Experimenteller Teil.

3.1. Allgemeines zur Ausführung der Experimente.

Bei der Darstellung der Verbindungen muß auf Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß geachtet werden. Dies macht die Anwendung einer besonderen Arbeitstechnik unter Schutzgas erforderlich.

Die verwendeten Geräte wurden mit einer Hochvakuumapparatur evakuiert und mit trockenem, O_2-freiem Stickstoff gespült, der über P_2O_5 und BTS-Katalysator gereinigt war. Bei der Aufarbeitung der Molybdän-, Wolfram- und Rutheniumverbindungen kann auf Schutzgas verzichtet werden.

3.2. Ausgangsverbindungen.

Die festen Carbonyle $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ (beide FLUKA)wurden vor der Reaktion durch Sublimation gereinigt. $Fe(CO)_5$ (BASF), sowie $Ru_3(CO)_{12}$ (VENTRON) konnten ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

$Ru(acac)_3$ wird durch Umsetzung von $RuCl_3 \cdot H_2O$ mit Hacac in wässriger K_2CO_3-Lösung erhalten. Die Verbindung wird mit Toluol ausgeschüttelt und das Lösungsmittel abgezogen. $Ru(acac)_3$ kann zur Reinigung mehrmals umkristallisiert werden.

Diphenyldisulfid (EGA) und Thiophenol (MERCK) wurden ohne besondere Reinigung verwendet.

Für die Elektrolyseversuche fanden W-Draht (KOCH-LIGHT, 1mm,

99,9%) und Fe-Draht (RIEDEL DE HAEN, 1 mm, 99%)Verwendung.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor dem Gebrauch getrocknet, durch Destillation gereinigt und N_2-gesättigt.

3.3. Darstellungsmethoden.

3.3.1. $[W(SPh)_3]_\infty$

Zur Lösung von 2,2 g (10 mmol) Diphenyldisulfid in 100 ml trockenem und mit N_2 gesättigtem Tetralin gibt man unter Rühren 0,7 g (3 mmol) frisch sublimiertes $W(CO)_6$. Nun läßt man noch 2 Stunden am Rückfluß kochen und filtriert anschließend das erkaltete schwarzbraune Reaktionsprodukt ab. Es wird zweimal mit heißem Toluol und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Bezogen auf eingesetztes $W(CO)_6$ ist die Ausbeute quantitativ.

Analysen:

berechnet:	W 36,00	S 18,78	C 42,30	H 2,93	%
gefunden:	W 35,3	S 19,0	C 36,1	H 2,7	%

3.3.2. $[Fe(SPh)_3]_\infty$

3.3.2.1. Darstellung ausgehend vom $Fe(CO)_5$

Zur Lösung von 4,5 g PhSSPh (20 mmol) in Xylol fügt man unter Schutzgas langsam 1,5 ml (11 mmol) $Fe(CO)_5$ zu. Nach dem Erhitzen setzt die Reaktion unter Braunfärbung der Lösung ein.

Das Kochen am Rückfluß wird einen Tag lang fortgesetzt. Danach wird das erkaltete, braunschwarze Produkt unter Schutzgas abfiltriert und mit n-Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man $[Fe(SPh)_3]_\infty$ in guten Ausbeuten als dunkelbraunes pyrophores Pulver.

3.3.2.2. Darstellung ausgehend vom $Fe_3(CO)_6(SPh)_6$

0,5 g $Fe_3(CO)_6(SPh)_6$ werden mit PhSSPh im Überschuß in getrocknetem, N_2-gesättigtem Toluol unter Rückfluß gekocht. Nach zwei Stunden läßt man abkühlen, saugt das Produkt unter Schutzgas ab und erhält nach Waschen mit Toluol und Trocknen im Vakuum $[Fe(SPh)_3]_\infty$ in quantitativer Ausbeute.

Diese Reaktion läßt sich auch in einer Ampulle durchführen. Hierzu werden die Ausgangssubstanzen in eine Glasampulle gefüllt, die im Vakuum abgeschmolzen wird. Nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° C wird das Produkt in quantitativer Ausbeute erhalten.

3.3.2.3. Darstellung durch Elektrolyse

Eine Elektrolysezelle (vgl. Abb. 11) wird mit einer 0,1 m Lösung von $NaBPh_4$ in N_2-gesättigtem und trockenem Acetonitril gefüllt. Das $NaBPh_4$ dient dabei zur Erhöhung der Leitfähigkeit. Im Kathodenraum löst man 1,1 g (5 mmol) Diphenyldisulfid. Als Anode findet ein Fe-Draht von 1 mm Stärke Verwendung. Man elektrolysiert unter Schutzgas bei Raumtemperatur gegen eine Pt-Elektrode bei einer Spannung von 10 V. Das sich während mehrerer Stunden im Anodenraum bildende $[Fe(SPh)_3]_\infty$ wird nach dem Ende der Reaktion unter Schutzgas abgesaugt, mit heißem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält ein reines Produkt.

Analysen:
berechnet: Fe 17,01 S 29,19 C 56,43 H 3,91 %
gefunden: Fe 16,6 S 27,3 C 53,4 H 3,6 %

3.3.3. $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$

Eine Lösung von 8,7 g PhSSPh in trockenem, mit N_2 gesättigtem n-Heptan wird unter Rühren mit einer Hg-Tauchlampe bestrahlt. Gleichzeitig werden in der Kälte 3 ml $Fe(CO)_5$ zugetropft. Nach dem Ende der Gasentwicklung wird das Produkt abfiltriert und in Aceton umkristallisiert. Man erhält dunkelgrüne Kristalle, die sich in Aceton und $CHCl_3$ gut lösen, in n-Heptan, Petrolether und Alkohol jedoch schwerlöslich sind.

Analysen:
berechnet: S 19,52 C 51,25 H 3,05 %
gefunden: S 19,6 C 51,2 H 3,0 %

3.3.4. $[Ru(SPh)_3]_\infty$

0,5 g trockenes $Ru(acac)_3$ (1,25 mmol) werden in 100 ml trokkenem, mit N_2 gesättigtem Xylol gelöst. Die Lösung erhitzt man unter Schutzgas zum Sieden und tropft langsam 1,5 ml (13,5 mmol) Thiophenol zu. Nach dem Kochen über Nacht wird das erkaltete Produkt abfiltriert und mit heißem Toluol und Ether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man $[Ru(SPh)_3]_\infty$ als dunkelgrünes Pulver in quantitativer Ausbeute.

Analysen:
berechnet: S 22,43 C 50,47 H 3,50 %
gefunden: S 23,6 C 48,8 H 3,2 %

3.3.5. $(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$

0,65 g $Ru_3(CO)_{12}$ (1 mmol) werden zu einer Lösung von 0,65 g PhSSPh (3 mmol) in 100 ml trockenem, N_2-gesättigtem Toluol gegeben. Die Lösung wird unter Schutzgas zum Sieden erhitzt. Nach 48 h Kochen unter Rückfluß wird das ausgefallene Produkt abgesaugt. Die dunkelgrün-schwarze Substanz wird aus $CHCl_3$ umkristallisiert. Man erhält $Ru_3(CO)_6(SPh)_6$ als dunkelgrünes Pulver.

Analysen:
berechnet: S 17,25 C 44,20 H 2,69 %
gefunden: S 16,5 C 45,1 H 2,9 %

3.4. Analysenmethoden.

3.4.1. Wolfram- und Eisenanalysen.

Zur Bestimmung des Wolframs wurden die Substanzen durch Kochen in konz. Salpetersäure gelöst und nach Fällen als Oxinatokomplex $WO_2(C_9H_6NO)_2$ gravimetrisch bestimmt [108].

Der Eisengehalt wurde ebenfalls gravimetrisch bestimmt.Die Verbindungen wurden in HCl gelöst, als $Fe(OH)_3$ gefällt und bis zur Gewichtskonstanz bei 900° C zu Fe_2O_3 geglüht [109].

3.4.2. Schwefel-, Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen.

Die Bestimmung der Schwefel-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit einer Anlage der Firma CARLO ERBA, Modell 1104.

3.5. Physikalisch-chemische Untersuchungen.

3.5.1. IR- und FIR-Spektren.

Zur Aufnahme der IR-Spektren im Bereich von 4000 - 200 cm^{-1} diente ein Gitterspektralphotometer der Firma PERKIN-ELMER Modell 597. Von den Substanzen wurden KBr-Presslinge bereitet. Bei Präparation der KBr-Presslinge unter N_2 konnte das Spektrum von $[Fe(SPh)_3]_\infty$ ohne Zersetzung registriert werden.

Die FIR-Spektren im Bereich von 680 - 50 cm^{-1} wurden mit dem Fourier-Transform-Spektrometer IFS 144c der Firma BRUKER aufgenommen. Die Substanzenbereitung erfolgte in Form von Polyethylenpresslingen.

3.5.2. UV/VIS-Spektren.

Die UV/VIS-Spektren im Bereich von 800 - 200 nm wurden mit einem BECKMANN-Spektrometer Acta MV II aufgenommen. Die Proben wurden mit $BaSO_4$ fein verrieben und gegen $BaSO_4$ als Weißstandard in Reflexion vermessen.

3.5.3. Magnetische Messungen.

Zur Messung der magnetischen Eigenschaften diente eine Gouy-Waage Binder E 10 D 1 der Firma BRUKER.

Zur Feststellung einer eventuellen Feldstärkeabhängigkeit wurde bei 6953, 8029 und 8977 Oe gemessen. Da sich in keinem Fall eine Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilität ergab, wurden die Suszeptibilitätswerte gemittelt. Diese gemittelten χ_{mol}-Werte wurden für den zu erwartenden diamagnetischen Anteil der einzelnen Ionen korrigiert [110]. Für die diamagnetische Korrektur fanden folgende Werte Verwendung:

Mo^{3+}	: $-23 \cdot 10^{-6}$	cm^3/mol
W^{3+}	: $-36 \cdot 10^{-6}$	"
Fe^{3+}	: $-10 \cdot 10^{-6}$	"
Fe^{2+}	: $-13 \cdot 10^{-6}$	"
Ru^{3+}	: $-23 \cdot 10^{-6}$	"
Ru^{2+}	: $-26 \cdot 10^{-6}$	"
$(SPh)^-$	: $-61 \cdot 10^{-6}$	"
(CO)	: $-10 \cdot 10^{-6}$	"

Die Einzelergebnisse der magnetischen Messungen sind in den Tab. 25 - 30 zusammengefaßt.

Tab. 25: Magnetische Messung von $(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$.

Füllhöhe h = 19,7 cm, Füllmenge m = 0,2743 g, MG = 1125,3 g/mol
Diamagn. Korrektur $\chi_{mol\ dia} = -504 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol

T [K]	χ_{mol} [cm^3/mol]
123	$3,976 \cdot 10^{-4}$
173	$4,969 \cdot 10^{-4}$
223	$4,542 \cdot 10^{-4}$
273	$4,835 \cdot 10^{-4}$
295	$4,532 \cdot 10^{-4}$

Tab. 26: Magnetische Messung von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$.

Füllhöhe h = 17,3 cm, Füllmenge m = 0,3836 g, MG = 990,0 g/mol
Diamagn. Korrektur $\chi_{mol\ dia} = -465 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol, Θ = -6 K

T [K]	$\chi \cdot 10^{-2}$ [cm^3/mol]	$1/\chi$ [mol/cm^3]	μ_{eff} [B.M.]
123	3,690	27,10	6,02
153	2,974	33,62	6,03
183	2,511	39,82	6,06
213	2,148	46,57	6,04
243	1,897	52,70	6,06
273	1,696	58,97	6,08
303	1,555	64,29	6,13
323	1,471	67,99	6,17

Tab. 27: Magnetische Messung von $[Mo(SPh)_3]_\infty$.

Füllhöhe h = 25,85 cm, Füllmenge m = 0,3975 g, MG = 423,2 g/mol
Diamagn. Korrektur $\chi_{mol\ dia} = -206 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol

T [K]	$\chi \cdot 10^{-4}$ [cm^3/mol]	$1/\chi$ [mol/cm^3]	μ_{eff} [B.M.]
163	4,66	2145	0,78
183	5,00	1999	0,86
213	4,85	2060	0,91
243	4,66	2145	0,95
273	4,64	2155	1,01
303	4,79	2086	1,08
333	4,78	2092	1,13
363	4,63	2160	1,16
393	4,50	2221	1,19
423	4,38	2285	1,22

Tab. 28: Magnetische Messung von $[W(SPh)_3]_\infty$.

Füllhöhe h = 13,5 cm, Füllmenge m = 0,2641 g, MG = 510,9 g/mol
Diamagn. Korrektur $\chi_{mol\ dia} = -219 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol

T [K]	$\chi \cdot 10^{-4}$ [cm^3/mol]	$1/\chi$ [mol/cm^3]	μ_{eff} [B.M.]
123	2,25	4441	0,47
153	1,73	5791	0,46
183	2,05	4874	0,55
213	2,04	4900	0,59
243	1,87	5354	0,60
273	1,89	5291	0,64
303	1,84	5435	0,67
333	1,67	5988	0,67
363	1,82	5495	0,73
393	1,75	5714	0,74
423	1,75	5714	0,77

Tab. 29: Magnetische Messung von $[Fe(SPh)_3]_\infty$.

Füllhöhe h = 20,6 cm, Füllmenge m = 0,4574 g, MG = 382,8 g/mol
Diamagn. Korrektur $\chi_{mol\ dia} = -193 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol, Θ = -142 K

T [K]	$\chi \cdot 10^{-3}$ [cm^3/mol]	$1/\chi$ [mol/cm^3]	μ_{eff} [B.M.]
93	15,97	62,62	5,48
123	13,86	72,15	5,42
153	12,37	80,84	5,41
183	11,28	88,65	5,42
213	10,22	97,85	5,39
243	9,35	106,95	5,37
273	8,55	116,96	5,33
303	7,85	127,39	5,29
333	7,32	136,61	5,27
353	7,08	141,24	5,30

Tab. 30: Magnetische Messung von $[Ru(SPh)_3]_\infty$.

Füllhöhe h = 23,5 cm, Füllmenge m = 0,2371 g, MG = 428,4 g/mol
Diamagnet. Korrektur $\chi_{mol\ dia} = -207 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol

T [K]	$\chi \cdot 10^{-4}$ [cm^3/mol]	$1/\chi$ [mol/cm^3]	μ_{eff} [B.M.]
123	2,901	3447	0,53
153	1,648	6068	0,45
183	1,604	6234	0,49
213	1,432	6938	0,49
243	1,500	6667	0,54
273	1,363	7337	0,55
303	1,375	7272	0,58
333	1,528	6544	0,64
363	1,263	7912	0,61
393	1,073	9320	0,58

3.5.4. Leitfähigkeitsmessungen.

Die Leitfähigkeiten wurden mit einem Widerstandsmeßgerät Milli-TO der Firma Dr. KAMPHAUSEN bestimmt.

3.5.5. Mößbauer-Untersuchungen.

Das Mößbauer-Spektrum von $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ wurde mit einer Geräteeinheit der Firma ELSCINT aufgenommen. Als Standard wurde eine mit ^{57}Fe angereicherte Eisenfolie verwendet.

3.5.6. Röntgenographische Untersuchungen.

Die Aufnahme der Pulverröntgendiagramme erfolgte mit einem Zählrohrgoniometer der Firma PHILLIPS. Die Substanzen wurden fein verrieben und mit Klebstoff auf Glasplättchen aufgetragen.

Zur Vermessung der Einkristallreflexintensitäten diente ein automatisches Einkristall-Vierkreisdiffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS.

3.6. F_o-F_c-Tabelle.

In Tab. 30 sind die aus den Reflexintensitäten gewonnenen Strukturfaktoren F_o den berechneten Werten F_c von $Fe_3(CO)_6(SPh)_6$ gegenübergestellt. Den Berechnungen liegen die Atomfaktoren nach CROMER und MANN [111] zugrunde.

Die Tabelle wurde gesondert abgeheftet und kann bei

Prof. Dr. Joachim Strähle
Institut für Anorganische Chemie I
Auf der Morgenstelle 18
7400 Tübingen

eingesehen werden.

3.7. Verwendete Rechenprogramme.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Rechenprogramme verwendet:

GUINIER	Algol-Programm zur Auswertung von Pulveraufnahmen.
GIVER	Algol-Programm zur Berechnung theoretischer Beugungswinkel und zur Verfeinerung von Gitterkonstanten.
CAD 4-LP	Algol-Programm zur Lorentz- und Polarisationskorrektur der Meßwerte aus dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Firma ENRAF-NONIUS. U. MÜLLER, M. WEISHAUPT, Marburg/Tübingen 1971/1976.
SHELX-76	Fortran-Programm zur Kristallstrukturbestimmung, G. SHELDRICK, Cambridge 1976
SDP	"structure determination package", Fortran-Programm zur Strukturanalyse, Firma ENRAF-NONIUS.
ORTEP	Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen mit Hilfe eines off-line-Magnetband Zeichengerätes, C.K. JOHNSON, Oak Ridge Laboratory Tennessee 1965, bearbeitet von E.ELBRACHTER, P.C. HAEGLE, H. KREIBOHM, N. KRIER, Ulm-Wiblingen 1973.
VISSER	Automatisches Indizierungsprogramm nach P.M.DE WOLFF [112] von J.W. VISSER, Delft 1969 [113].
LAZY-PULVERIX	Programm zur Berechnung theoretischer Röntgen- und Neutronenstrahl-Beugungsintensitäten von K. YVON, W. JEITSCHKO und E. PARTHE, Genf 1977 [101].

Die Berechnungen wurden auf der Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung an der Universität Tübingen durchgeführt.

Mit dem Programmpaket SDP zur Strukturbestimmung wurde auf einer PDP 11/60 gerechnet.

Alle Zeichnungen mit dem Programm ORTEP wurden an der Rechenanlage CDC 3300 angefertigt.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die polymeren Übergangsmetallthiophenolate der Metalle Wolfram, Eisen und Ruthenium erstmals synthetisiert und untersucht. Der schon bekannte Komplex $[Mo(SPh)_3]_\infty$ wurde in die Untersuchungen einbezogen. Bei diesen Verbindungen wird eine Struktur erwartet, in der die Metallatome unendliche Ketten bilden, wobei jeweils zwei Metalle durch drei Thiophenolatbrücken verknüpft sind. Unter der Voraussetzung einer äquidistanten Anordnung der Metallatome sollten sich entlang der Kette metallische Eigenschaften ergeben. Besonderes Interesse galt deshalb den elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Verbindungen. Im Falle der Synthese von $[Fe(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$ aus Metallcarbonyl und PhSSPh gelang es, die dreikernigen Zwischenstufen $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ und $(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$ abzufangen. Der dreikernige Eisenkomplex konnte durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

Das polymere Molybdän-tris-thiolat $[Mo(SPh)_3]_\infty$ wurde nach Literaturangaben aus $Mo(CO)_6$ und Diphenyldisulfid dargestellt. $W(CO)_6$ reagiert unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit PhSSPh. Erst in höhersiedendem Tetrahydonaphthalin als Lösungsmittel erfolgt Reaktion unter Abscheidung von $[W(SPh)_3]_\infty$.

$[Fe(SPh)_3]_\infty$ kann ebenfalls aus dem Carbonyl $Fe(CO)_5$ und PhSSPh bei erhöhter Temperatur erhalten werden. Als Lösungsmittel bewährt sich hier Xylol. Als weitere Darstellungsmöglichkeiten für diese polymere Verbindung bieten sich die anodische Oxidation von Fe-Draht in Gegenwart von PhSSPh oder Thiophenol sowie die Reaktion des dreikernigen $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ mit überschüssigem PhSSPh an.

Zur Synthese von $[Ru(SPh)_3]_\infty$ kann man vom Acetylacetonat des dreiwertigen Rutheniums ausgehen, das in siedendem Xylol mit Thiophenol umgesetzt wird. Läßt man $(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$

mit überschüssigem PhSSPh bei höherer Temperatur reagieren, so erhält man ebenfalls die polymere Verbindung.

Für die Komplexe $[M(SPh)_3]_\infty$ (M = Mo, W, Fe, Ru) wurden die magnetischen Suszeptibilitäten mit einer GOUY-Waage in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Dabei zeigten die Komplexe $[Mo(SPh)_3]_\infty$, $[W(SPh)_3]_\infty$ und $[Ru(SPh)_3]_\infty$ stark reduzierte magnetische Momente, so daß antiferromagnetisches Verhalten angenommen werden muß. Allerdings wird in keinem Fall bis zum Ende des Meßbereichs oder bis zum Zersetzungspunkt der Proben der Néel-Punkt erreicht. Gleichartiges magnetisches Verhalten beobachtet man in den Komplexen $Cs_3Mo_2Cl_9$ und $Cs_3W_2Cl_9$, bei denen lokalisierte Bindungen innerhalb von Metallpaaren vorliegen. Ein Vergleich der Bindungslängen und der magnetischen Momente zeigt, daß die Verhältnisse im Fall der Komplexe $[Mo(SPh)_3]_\infty$ und $[W(SPh)_3]_\infty$ unmittelbar mit denen in den Anionen $Mo_2Cl_9^{3-}$ und $W_2Cl_9^{3-}$ vergleichbar sind, so daß in den polymeren Komplexen eine M_2-Paarbildung anzunehmen ist. Wegen der geringen Größe der d-Orbitale sind bei Komplexen der 3d-Elemente Metall-Metall-Wechselwirkungen weniger bevorzugt. Es verwundert daher nicht, daß der polymere Eisenkomplex paramagnetisch ist. Das magnetische Verhalten kann gut mit dem CURIE-WEISS'schen Gesetz beschrieben ben werden. Die paramagnetische CURIE-Temperatur beträgt Θ = -142 K. Für die Fe-Ionen ist eine d^5 high-spin Konfiguration anzunehmen. Der theoretisch zu erwartende Wert von 5,92 B.M. wird mit 5,4 B.M. nicht ganz erreicht.

In den Schwingungsspektren der polymeren Komplexe findet man eine Aufspaltung der M-S-Valenzschwingungen in zwei Banden, wie es bei einer Abweichung von der idealen Oktaedersymmetrie zu erwarten ist. Die beiden M-S-Valenzschwingungen finden sich bei 490 - 450 cm^{-1} und um 400 cm^{-1}. Die Frequenzen der beiden M-S-Deformationsschwingungen liegen bei 190 cm^{-1}.

Auch das Elektronenspektrum von $[Mo(SPh)_3]_\infty$ weist eine Bandenaufspaltung infolge Symmetrieerniedrigung auf. Der Ligandenfeldparameter läßt eine Einordnung des Thiophenolatliganden in der spektrochemischen Serie in der Nähe des Chlorid-Ions zu.

Die polymeren Metall-tris-thiolate fallen bei der Synthese als schlecht kristallisierte Pulver an, so daß ihre Röntgenbeugungsdiagramme nur wenige, relativ breite Reflexe ergeben. Trotzdem kann man aus den Diagrammen ohne weiteres entnehmen, daß die Komplexe isotyp sind. Das Röntgendiagramm der Eisenverbindung ist damit nicht vergleichbar.

Beim $[Mo(SPh)_3]_\infty$, das das beste Pulverdiagramm ergab, wurde eine Indizierung durchgeführt, die auf eine hexagonale Metrik mit den Gitterkonstanten a = 1329 pm und c = 587,8 pm führt. Somit liegt vermutlich eine ähnliche Struktur wie bei den Trihalogeniden vom TiI_3-Typ vor, die pseudohexagonal sind, deren wahre Symmetrie jedoch orthorhombisch zu beschreiben ist. Erst die orthorhombische Symmetrie erlaubt die Aufteilung in alternierend lange M-M-Abstände entlang der pseudohexagonalen c-Achse. Letztere entspricht der Summe der zwei verschiedenen Abstände.

In Anlehnung an die Struktur des TiI_3 läßt sich für $[Mo(SPh)_3]_\infty$ ein plausibles orthorhombisches Strukturmodell mit den Gitterkonstanten a = 1329(3) pm, b = 2302(5) pm und c = 587,8(5) pm ableiten, in dem die Mo-Atome alternierend lange Abstände längs der c-Achse aufweisen und die als Brückenliganden fungierenden Thiolatgruppen wie im $(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ angeordnet sind. Eine versuchsweise durchgeführte Intensitätsrechnung mit diesem Modell ergab annähernde Übereinstimmung mit den geschätzten Intensitäten.
Eine Metallpaarbildung im Sinne einer Peierls-Verzerrung scheint nach diesen Ergebnissen erwiesen. Daher sind die Komplexe auch keine eindimensionalen elektrischen Leiter, wie die geringen Leitfähigkeitswerte zeigen.

$(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ und $(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$ stellen dreikernige Zwischenstufen der jeweiligen polymeren Thiophenolate dar.

$(OC)_3Fe(SPh)_3Fe(SPh)_3Fe(CO)_3$ wird dargestellt durch Reaktion von $Fe(CO)_5$ mit PhSSPh unter UV-Bestrahlung bei Raumtemperatur.

Der Komplex kristallisiert mit 2 Molekülen Aceton in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die Gitterkonstanten betragen $a = 1195{,}3$ pm, $b = 1388{,}4$ pm, $c = 1594{,}2$ pm, $\alpha = 89{,}51^\circ$, $\beta = 98{,}36^\circ$, $\gamma = 99{,}12^\circ$. Im Komplex sind die drei Fe-Atome linear angeordnet. Die Verknüpfung der Fe-Atome untereinander erfolgt über je drei asymmetrische Thiolatbrücken, wobei die Fe-S-Abstände zum zentralen Fe-Atom gegenüber den Fe-S-Abständen zu den endständigen Fe-Atomen mit 250,4 pm gegenüber 234,4 pm verlängert sind. Die CO-Gruppen sind jeweils an die endständigen Eisenatome gebunden, so daß sich angenähert eine oktaedrische Koordination ergibt.

M-M-Wechselwirkungen liegen nicht vor. Die Verbindung zeigt paramagnetisches Verhalten. Das magnetische Moment von 6,14 B.M. bei Raumtemperatur läßt sich damit erklären, daß alle Fe-Ionen zweiwertig vorliegen und dem zentralen Fe-Ion high-spin Konfiguration zukommt, während die äußeren Fe-Ionen low-spin Charakter besitzen. Das gegenüber dem theoretischen Spin-only-Wert von 4,9 B.M. höhere magnetische Moment kommt durch Spin-Bahn-Kopplung zustande.

Das Mößbauerspektrum der Verbindung bestätigt die Interpretation der magnetischen Messung.

$(OC)_3Ru(SPh)_3Ru(SPh)_3Ru(CO)_3$ bildet sich bei der Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit PhSSPh.

Der Diamagnetismus der Verbindung läßt die Oxidationsstufe +II und low-spin Konfiguration der Elektronen der Ru-Ionen erwarten. Metall-Metall-Wechselwirkungen sollten bei dieser Elektronenkonfiguration nicht auftreten.

5. Literaturverzeichnis

[1] E.B. YAGUBSKII, M.L. KHIDEKEL, Russ. Chem. Rev., 41, 1011 (1972).

[2] A.F.GERITO, A.J.HEEGER, Acc. Chem. Res., 7, 232 (1974).

[3] E.D. GOODINGS, Endeavour, 34, 123 (1975).

[4] A.D. JOFFE, Chem. Soc. Rev., 5, 51 (1976).

[5] J.H. PERLSTEIN, Angew. Chem., 89, 534 (1977).

[6] R.H. FRIEND, D. JEROME, J. Phys., C12, 1441 (1979).

[7] G. KOSSMEHL, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 417 (1979).

[8] A.J. EPSTEIN, J.S. MILLER, Spektr. Wiss., 12, 63 (1979).

[9] M. HANACK, Nachr. Chem. Tech., 28, 632 (1980).

[10] J. MORT, Adv. Phys., 29, 367 (1980).

[11] D.J. SANDMAN, J. Electr. Mat., 10, 173 (1981).

[12] J. MORT, Science, 208, 819 (1980).

[13] G. WEGNER, Angew. Chem., 93, 352 (1981).

[14] M.L. KHIDEKEL, E.I. ZHILYAEVA, Synth. Met., 4, 1 (1981).

[15] G.B. STREET, T.C. CLARKE, IBM J. Res. Develop., 25, 51 (1981).

[16] M. HANACK, G. PAWLOWSKI, Naturwiss., 69, 266 (1982).

[17] K.J. WYMME, G.B. STREET, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21, 23 (1982).

[18] K. MASUDA, M.SILVER (Hrsg.), "Energy and Charge Transfer in Organic Semiconductors", Plenum Press, New York 1974.

[19] H.G.SCHUSTER (Hrsg.), "One-Dimensional Conductors", Lecture Notes in Physics, 34, Springer, New York 1975.

[20] H.J. KELLER (Hrsg.), "Low Dimensional Cooperative Phenomena", Plenum Press, New York 1975.

[21] H.J. KELLER (Hrsg.), "Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals", Plenum Press, New York 1977.

[22] J.S. MILLER, A.J.EPSTEIN (Hrsg.), "Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials", Ann. N.Y. Acad. Sci., 313, N.Y. Academy of Sciences, New York 1978.

[23] G.ADLER (Hrsg.), "Organic Solid State Chemistry", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 50, (1979).

[24] W.E. HATFIELD (Hrsg.), "Molecular Metals", Plenum Press, New York 1979.

[25] L. ALACER (Hrsg.), "The Physics and Chemistry of Low-Dimensional Solids", Reidel, Dordrecht 1980.

[26] K. CARNEIRO (Hrsg.), "Proceedings from the International Conference on Low-Dimensional Synthetic Metals", Chem. Scripta, 17, (1981).

[27] "Electrical and Related Properties of Organic Solids", Mater. Sci., 7, (1981).

[28] A.J. EPSTEIN, E.M. CONWELL (Hrsg.), "Proceedings of the International Conference on Low-Dimensional Conductors", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 85, (1982).

[29] "Symposium on Conducting Polymers", Polym. Prep., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 23, 73 (1982).

[30] C. HAMANN (Hrsg.), "Organische Festkörper und organische dünne Schichten", Akademische Verlagsanstalt, Leipzig 1978.

[31] T.J. DEVREESE, R.P. EVRARD, V.-E. VAN DOREN (Hrsg.), "Highly Conducting One-Dimensional Solids", Plenum Press, New York 1979.

[32] R.B. SEYMOUR (Hrsg.), "Conductive Polymers", Plenum Press, New York 1981.

[33] C. HAMANN, J. HEIN, H. BURGHARDT (Hrsg.), "Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter", F. Viehweg, Braunschweig 1981.

[34] J.S. MILLER (Hrsg.), "Extended Linear Chain Compounds", Band 1 - 3, Plenum Press, New York 1982.

[35] F. GUTSMANN, L.E. LYONS, "Organic Semiconductors", Wiley, New York 1967.

[36] F.L. VOGEL (Hrsg.), "Synthetic Metals", Elsevier Sequoia, Lausanne 1979.

[37] W.A. LITTLE, Phys.Rev., A134, 1416 (1964).

[38] D. JEROME, A. MAZAND, M. RIBAULT, K. BECHGAARD, Comt. Rend. B290, 27 (1980).

[39] M. RIBAULT, J.-P. PONGET, D. JEROME, K. BECHGAARD, J. Physique Lett., 41, L 607 (1980).

[40] K. BECHGAARD, D. JEROME, Spektr. Wiss., 9, 32 (1982).
[41] Nachr. Chem. Tech. Lab., 26, 310 (1978).
[42] M.M. LABES, P. LOVE, L.F. NICHOLS, Chem. Rev., 79, 1 (1979).
[43] K. KROGMANN, Angew. Chem., 81, 10 (1969).
[44] R. SCHNEIDER, J. Polymer. Sci., C29, 27 (1970).
[45] J.E. METZ, Dissertation, Tübingen 1983.
[46] A.F. WELLS, "Structural Inorganic Chemistry", Clarendon Press, Oxford 1975.
[47] L.F. DAHL, T.-I. CHIANG, P.W. SEABOUGH, E.M. LARSEN, Inorg. Chem., 3, 1236 (1964).
[48] E. HÖLZLE, Dissertation, Münster 1956.
[49] E.M. LARSEN, J.S. WRAZEL, L.G. HOARD, Inorg. Chem., 21, 2619 (1982).
[50] W.A. BAKER, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2082 (1963).
[51] L.C. PAULING, persönliche Mitteilung, 1983.
[52] H. BÄRNIGHAUSEN, private Mittelung, 1983.
[53] K. BRODERSEN, K.-H. BREIBACH, G. THIELE, Z. anorg. allg. Chem., 357, 162 (1968).
[54] D. BABEL, W. RÜDORFF, Naturwiss., 51(4), 85 (1964).
[55] D. BABEL, J. Solid State Chem., 4, 410 (1972).
[56] K. KROGMANN, Angew. Chem., 81, 10 (1969); Int. Ed. Engl. 8, 35 (1969).
[57] I.L. TEMPLETON, W.C. DORMAN, J.C. CLARDY, R.E. MCCARLEY, Inorg. Chem., 17, 1263 (1978).
[58] R.H. SUMMERVILLE, R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc., 101, 3821 (1979).
[59] M.-H. WHANGBO, M.J. FOSHEE, R. HOFFMANN, Inorg. Chem., 19, 1723 (1980).
[60] R.N. JOWITT, P.C. MITCHELL, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4, 39 (1968).
[61] D.A. BROWN, W.K. GLASS, B. KUMAR, J. Chem. Soc. (A), 1510 (1969).
[62] D.A. BROWN, W.K. GLASS, C. O'DALY, J. Chem . Soc. Dalton Trans., 1311 (1973).
[63] R.G. HAYTER, F.S. HUMIEC, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 807, (1964).

[64] P. WOODWARD, L.F. DAHL, J. Am. Chem. Soc., 87, 5251 (1965).
[65] E.W. ABEL, B.C. CROSSE, J. Chem. Soc. (A), 1377 (1966).
[66] D.C. BRADLEY, C.H.MARSH, Chem. Ind. (London),361 (1967).
[67] F. SAID, D.G. TUCK, Inorg. Chim. Acta, 59, 1 (1982).
[68] K.A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem., 252, 227 (1944).
[69] U.A. BERGER, Diplomarbeit, Tübingen 1982 .
[70] Advances Organomet. Chem., 2, 98 (1965).
[71] W. HIEBER , K. KAISER, Z. Naturforsch., 24B, 778 (1969).
[72] D. BABEL, D. GREIFENEDER, Chem.-Ing.-Tech. 39, 812 (1967).
[73] J.H.S. GREEN, Spectrochim. Acta, 24A, 1627 (1968).
[74] C.J.E. KEMPSTER, H. LIPSON, Acta Crystallogr. B28, 3647 (1972).
[75] SDP, Programmsystem zur Strukturbestimmung von B.A. FRENZ und Firma ENRAF-NONIUS .
[76] H.M. POWELL, R.V.G. EWENS, J. Chem. Soc., 286 (1939).
[77] L.F. DAHL, C.-H. WEI, Inorg. Chem., 2, 328 (1963).
[78] K.S. HAGEN, J.M. BERG, R.H. HOLM, Inorg. Chim. Acta, 45, L17 (1980).
[79] D. COUCOUVANIS, E.D. SIMTON, D. SWENSON, N.C. BAENZINGER, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 361 (1979).
[80] C. COUCOUVANIS, D. SWENSON, N.C. BAENZINGER, C. MURPHY, D.G. HOLAK, N. SFARNAS, A. SIMOPOULOS, A. KOSTIKAS, J. Am. Chem. Soc., 103, 3350 (1981).
[81] P.S. BRATERMAN, "Metal Carbonyl Spectra", Academic Press, London 1975.
[82] K. NOACK, Helv. Chim. Acta, 45, 1847 (1962).
[83] W. HIEBER, W. BECK, Z.anorg. allg. Chem., 305, 265 (1960).
[84] A. WEISS, H. WITTE, "Magnetochemie", Verlag Chemie, Weinheim 1973, Kap. 5 "Paramagnetismus".
[85] G. PAUSEWANG, "Einführung in die Methoden der anorganischen Strukturchemie von Festkörpern. Magnetische Methoden". Begleittext zur Vorlesung.
[86] T.M. DUNN, Trans. Faraday Soc., 57, 1441 (1961).
[87] A. WEISS, H. WITTE, "Magnetochemie", Verlag Chemie, Weinheim 1973, S. 158 .

[88] M. KOTANI, J. Phys. Soc. Japan, 4, 293 (1949).

[89] F. CALDERAZZO, F. L'EPLATTENIER, Inorg. Chem., 6, 1220 (1967).

[90] B.F.G. JOHNSON, R.D. JOHNSTON, P.L. JOSTY, J. LEWIS, I.G. WILLIAMS, Nature, 213, 901 (1967).

[91] J.V. KINGSTON, G. WILKINSON, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2713 (1966).

[92] H. BÄRNIGHAUSEN, Match, Communications in Mathematical Chemistry, MATCDY, 9, 139 (1980).

[93] K. YVON, W. JEITSCHENKO, E. PARTHE, Lazy Pulverix, a Computer Program for calculating X-ray and Neutron Diffraction Powder Patterns, J. Appl. Cryst., 10, 73 (1977).

[94] W. KLEMM, H. STEINBERG, Z. anorg. allg. Chem, 227, 193 (1936).

[95] I.E. GREY, P.W. SMITH, Aust. J. Chem., 22, 121 (1969).

[96] H.K. BREITBACH, Dissertation, Erlangen 1967.

[97] P. SAILLANT, R.A.D. WENWORTH, Inorg. Chem., 7, 1601 (1968).

[98] W.A. BAKER jr., A.R. JANUS, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2087 (1964).

[99] A. EARNSHAW, J. LEWIS, J. Chem. Soc. (A), 1656 (1966).

[100] I.E. GREY, P.W. SMITH, Aust. J. Chem., 24, 73 (1971).

[101] J.D. GOODENOUGH, "Magnetism and Chemical Bond", Interscience, New York 1963.

[102] A.J.SCHULTZ, R. EISENBERG, Inorg. Chem., 12, 518 (1973).

[103] D.H. WHIFFEN, J. Chem. Soc. 1350 (1956).

[104] K.G. ALLUM, Spectrochim. Acta, 24, 936 (1968).

[105] A.B.P. LEVER, "Inorganic Electronic Spectroscopie", Elsevier, New York 1968.

[106] R.G. CLEMMER, Diss. Abstr. Int. B, 38(2), 674 (1977).

[107] R.A. GARDNER, M.V. LASSE, A. WOLD, Acta Cryst., 25B, 781 (1969).

[108] L. ERDEY, "Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse" Bd. 2, Akademiai Kiado, Budapest 1964.

[109] H. LUX "Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse" J.F. Bergmann Verlag, München 1970.

[110] P.W. SEELWOOD, "Magnetochemistry", Interscience, New York 1956.
[111] D.T. CROMER, J.B. MANN, Acta Cryst., 24A, 321 (1968).
[112] P.M. DE WOLFF, Acta Crystallogr., 10, 590 (1957).
[113] J.W. VISSER, J. Appl. Cryst., 2, 89 (1969).

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, W. Braun, M. Brendle, G. Gauglitz, F. Gönnenwein,
G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, W. Hewers,
V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze,
E. Lindner, I.P. Lorenz, H. Mauser, H. Oberhammer,
D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, A. Rieker, W. Rundel
F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter,
W. Zeil

Tabellarischer Lebenslauf

Ulrich Alfred Berger

05.11.1953	geboren in Leipzig Eltern: Dr. Alfred Berger und Jutta Berger, geb. Freudenberg
1960-1961	Oberschule in Beucha, Bezirk Leipzig, DDR
1961-1964	Grundschule in Ludwigsburg
1964-1972	Friedrich Schiller-Gymnasium, Ludwigsburg
16.06.1972	Reifeprüfung
1972-1974	Wehrdienst in Ulm/Donau
1974-1976	Pflegehelfer am Kreiskrankenhaus Ludwigsburg
1976-1982	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität, Tübingen
22.03.1979	Vordiplom
Dez. 1981	Mündliche Hauptdiplomprüfung
Jan. 1982- Juli 1982	Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. J. Strähle "Darstellung und Charakterisierung oligo- und polymerer Tris-Thiophenolato-Molybdän(III)- und Wolfram(III)-Komplexe mit Kettenstruktur"
30.07.1982	Diplom
Aug. 1982- Mai 1984	Anfertigung der vorliegenden Dissertation "Synthese, Struktur und Eigenschaften oligomerer und polymerer Übergangsmetall-Thiophenolatkomplexe mit Kettenstruktur" am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Prof. Dr. J. Strähle
seit 01.10.1982	Wissenschaftlicher Angestellter im Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen
seit 14.06.1974	verheiratet mit Elisabeth Berger, geb. Pechmann, drei Töchter

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353